

Requested document:

[JP2003255546 click here to view the pdf document](#)

ALKALI-SOLUBLE SILOXANE POLYMER, POSITIVE RESIST COMPOSITION, RESIST PATTERN AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, ELECTRONIC CIRCUIT DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Patent Number:

Publication date: 2003-09-10

Inventor(s): WATABE KEIJI; OZAWA YOSHIKAZU; SUDA SHOICHI; YAHAGI AKIRA; YAMAGUCHI FUMI; MORIKAWA MICHITAKA

Applicant(s): FUJITSU LTD; SUMITOMO CHEMICAL CO

Requested Patent: ☐ [JP2003255546](#)

Application Number: JP20020375658 20021225

Priority Number (s): JP20020375658 20021225; JP20010398856 20011228

IPC

Classification: G03F7/075; C08G77/38; G03F7/004; G03F7/40; H01L21/027

EC Classification: [C09D183/06](#), [G03F7/004D](#), [G03F7/023P](#), [G03F7/075M](#)

Equivalents: ☐ [US2003211407](#), ☐ [US2005221227](#), ☐ [US6949324](#)

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition excellent in oxygen plasma resistance, resolution and preservation stability.

SOLUTION: The positive resist composition comprises an alkali-soluble siloxane polymer represented by formula (1) and a photosensitive compound having a 1,2-naphthoquinonediazide group and ensures 5-60% i-line transmittance of a coating film of 1 [μ]m. In the formula (1), R1 and R2 are each a monovalent organic group and may be the same or different; A is a group having phenolic hydroxyl groups represented by formula (2); and $a+b+c=1$. In the formula (2), R3-R5 are each H or a monovalent organic group and may be the same or different; m is an integer; and n is an integer of 1-5. Preferably $0.25 \leq a \leq 0.60$ and $0 \leq c \leq 0.25$ and preferably the composition is used for a resist film subjected to oxygen plasma etching.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-255546

(P2003-255546A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データ*(参考)
G 0 3 F 7/075	5 2 1	C 0 3 F 7/075	5 2 1 2 H 0 2 5
C 0 8 G 7/38		C 0 8 G 7/38	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/004	5 0 4	G 0 3 F 7/004	6 0 4 4 J 0 3 5
7/40	5 2 1	7/40	5 2 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 42 頁)			
(21) 出願番号	特願2002-375658 (P2002-375658)	(71) 出願人	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年12月25日 (2002. 12. 25)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(31) 優先権主張番号	特願2001-398856 (P2001-398856)	(72) 発明者	渡部 慶二 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内
(32) 優先日	平成13年12月28日 (2001. 12. 28)	(74) 代理人	10010/515 弁理士 廣田 浩一
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ可溶性シロキサン重合体、ポジ型レジスト組成物、レジストパターン及びその製造方法、並びに、電子回路装置及びその製造方法

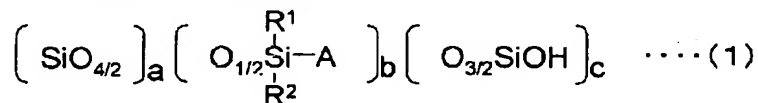
(57) 【要約】

【課題】 酸素プラズマ耐性、解像性、保存安定性等に優れたポジ型レジスト組成物等の提供。

【解決手段】 下記式(1)で表されるアルカリ可溶性

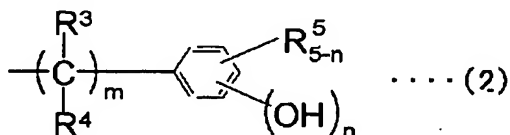
シロキサン重合体と、1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する感光性化合物とを含有し、1 μmの塗膜のi線透過率が5~60%であるポジ型レジスト組成物。

【化1】



前記式(1)中、R¹及びR²は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を意味する。a+b+c=1である。

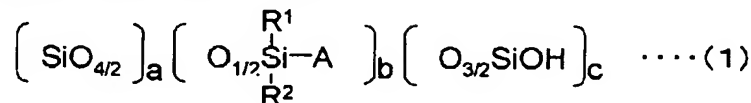
【化2】



前記式(2)中、R³、R⁴及びR⁵は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。mは、整数を表す。nは、1~5の整数を表す。0.25 ≤ a ≤ 0.60であり、0 ≤ c ≤ 0.25である態様、酸素プラズマエッチング処理されるレジスト膜に用いられる態様などが好ましい。

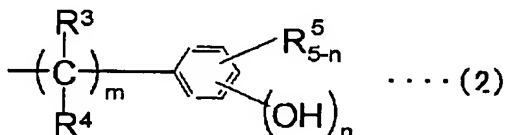
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有し、厚みが



前記式(1)中、 R^1 及び R^2 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を表す。 $a+b+c=1$ である。

【化2】



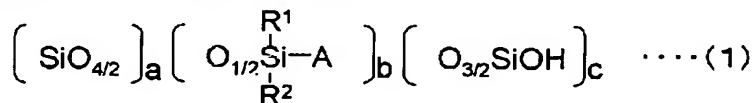
前記式(2)中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 m は、整数を表す。 n は、1~5の整数を表す。

【請求項2】 式(1)中、 $0.25 \leq a \leq 0.60$ であり、 $0 \leq c \leq 0.25$ である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 ポリカルボン酸系界面活性剤及びHLB値が9以下であるノニオン界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤と、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の19%以下であるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 ポリカルボン酸系界面活性剤、ソルビタンエステル系界面活性剤、ポリエチレングリコールモノエステル系界面活性剤及びポリエチレングリコールモノエーテル系界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤と、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の19%以下であるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 アルカリ可溶性シロキサン重合体が、下記式(1)で表される請求項1から4のいずれかに記載



前記式(1)中、 R^1 及び R^2 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を表す。 $a+b+c=1$ である。

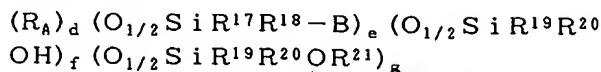
【化8】

$1 \mu\text{m}$ の塗膜のi線透過率が5~60%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

のポジ型レジスト組成物。

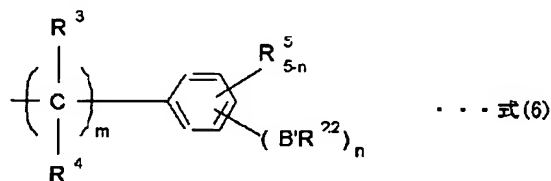
【化3】式(I)



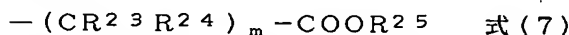
ただし、 R_A は、下記式(II)~(V)で表されるオルガノシロキサン残基を表す。Bは、下記式(6)又は下記式(7)で表される基を表す。 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{20}$ は、互いに独立して、水素原子、酸素原子又は一価の有機基を表す。 R^{21} は、一価の有機基又はシリル基を表す。 $d+e+f+g=1$ としたとき、 $0.25 \leq d \leq 0.60$ であり、かつ $f \leq 0.19$ である。

【化4】 $(\text{O}_{4/2} \text{Si})$ 式(II) $(\text{O}_{3/2} \text{Si})$ 式(III) $(\text{O}_{2/2} \text{Si})$ 式(IV) $(\text{O}_{1/2} \text{Si})$ 式(V)

【化5】



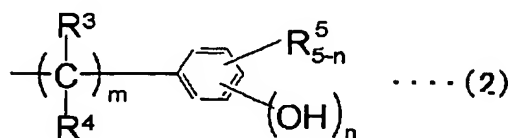
【化6】



ただし、前記式(6)及び(7)において、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 及び $\text{R}^{22} \sim \text{R}^{25}$ は、水素原子又は一価の有機基を表す。 B' は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ を表す。 m は、0~3の整数を表す。 n は、1~5の整数を表す。

【請求項6】 下記式(1)で表され、厚みが $1 \mu\text{m}$ の塗膜のi線透過率が5~60%であるポジ型レジスト組成物に用いられることを特徴とするアルカリ可溶性シロキサン重合体。

【化7】



前記式(2)中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は

一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。mは、整数を表す。nは、1～5の整数を表す。

【請求項7】 請求項1から5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、該レジスト膜に現像処理を行ってレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程とを含むことを特徴とするレジストパターンの製造方法。

【請求項8】 請求項7に記載のレジストパターンの製造方法により製造されることを特徴とするレジストパターン。

【請求項9】 請求項8に記載のレジストパターンを用いて形成されたパターンを少なくとも有してなることを特徴とする電子回路装置。

【請求項10】 請求項7に記載のレジストパターンの製造方法により下地層上にレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、該レジストパターンをマスクとしてエッチング及びリフトオフのいずれかにより前記下地層をパターンニングするパターンニング工程とを含むことを特徴とする電子回路装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気ヘッド、半導体素子等の電子回路装置の製造に好適な微細パターンを形成するレジストパターン及び該レジストパターンを短時間で効率的に製造可能なレジストパターンの製造方法、該レジストパターンの製造に好適であり、i線を用いた2層レジスト法における上層レジストとして特に好適であり、電子回路素子の高集積化に寄与し得るポジ型レジスト組成物、該ポジ型レジストに好適なアルカリ可溶性シロキサン重合体、並びに、前記レジストパターンを用いて形成した微細パターンを有してなる電子回路装置及び該電子回路装置を短時間で効率的に製造可能な電子回路装置の製造方法、に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子、磁気バブルメモリ素子、表面バブルメモリ素子などの微細パターンを持つ電子回路素子の形成には、従来からレジストプロセスが多用されている。ポジ型レジスト組成物は、一般に、ネガ型レジスト組成物に比べ解像性が優れている（例えば、特許文献1及び2参照）。該ポジ型レジスト組成物としては、例えば、波長300～500nmの光に感光性を示すアルカリ可溶性樹脂と、キノンジアジド基を有する化合物とを含有する組成物が知られている（例えば、特許文献2参照）。ところが、近年、電子回路素子の高集積化に伴い、配線の多層化による基板表面の高段差化が進んでいるため、前記ポジ型レジスト組成物を用いたとしても、従来の単層レジストプロセスでは十分な解像性が得られなくなっている。

【0003】そこで、近時、有機樹脂層を下層として形

成して基板段差を平坦化し、その上にレジスト層を上層として薄く形成し、該上層のみをパターンニングして上層パターンを形成した後、酸素プラズマエッチング処理によって該上層のパターンを下層に転写する2層レジスト法が検討されている。該2層レジスト法の場合、前記下層により基板段差を平坦化すると共に前記基板からの光反射を防止でき、また前記上層を薄くできることから、従来の単層レジスト法に比べて、解像性を著しく向上させることができる。前記2層レジスト法においては、前記上層が酸素プラズマエッチング処理されることから、前記レジスト層の材料には、酸素プラズマ耐性に優れた有機ケイ素重合体が用いられてきた。しかし、高性能な電子回路装置を製造する観点からは、前記レジスト層の材料においては、前記酸素プラズマ耐性のみならず、解像性、保存安定性にも優れることが望まれている。また、ケイ素原子含有ポリマーを含むレジスト組成物から得られるレジスト膜をハーフトーンマスクによりパターンニングした場合、本来形成使用とするレジストパターン周辺部に、ハーフトーンマスクにおけるハーフトーン部分を透過した光によって感光して形成されたサイドロープと呼ばれるゴーストパターンが生じてしまうという問題があるため、その改善も望まれている。

【0004】前記酸素プラズマ耐性のみならず、解像性、保存安定性にも優れた有機ケイ素化合物、該有機ケイ素化合物を用い、ハーフトーンマスクによりパターンニングした場合において、前記サイドロープの発生が少ないレジスト膜を形成可能なポジ型レジスト組成物は、未だ提供されていないのが現状である。

【0005】

【特許文献1】特開平3-103855号公報

【特許文献2】特開平5-53316号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる要望に応え、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、磁気ヘッド、半導体素子等の電子回路装置の製造に好適な微細パターンを形成するレジストパターン及び該レジストパターンを短時間で効率的に製造可能なレジストパターンの製造方法、該レジストパターンの製造に好適であり、酸素プラズマ耐性、解像性、保存安定性等に優れ、i線を用いた2層レジスト法における上層レジストの材料として特に好適であり、ハーフトーンマスクを用いてパターンニングした場合にサイドロープの発生が少ないレジスト膜を形成可能であり、電子回路素子の高集積化に寄与し得るポジ型レジスト組成物、並びに、前記レジストパターンを用いて形成した微細パターンを有してなる電子回路装置及び該電子回路装置を短時間で効率的に製造可能な電子回路装置の製造方法、を提供することを目的とする。

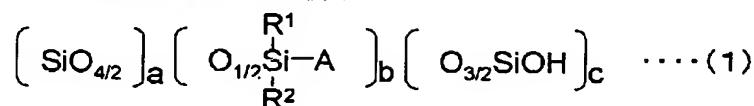
【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、後述の(付記1)～(付記39)として記載した通りである。本発明のポジ型レジスト組成物(第一の形態)は、下記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有し、1 μ mの塗膜のi線透過率が5～60%である。本発明のポジ型レジスト組成物(第二の形態)は、ポリカルボン酸系界面活性剤及びHLB値が9以下であるノニオン界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤と、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の19%以下であるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有する、あるいは、ポリカルボン酸系界面活性剤、ソルビタンエステル系界面活性剤、ポリエチレングリコールモノエステル系界面活性剤及びポリエチレングリコールモノエーテル系界面活性剤から選択さ

れる少なくとも1種の界面活性剤と、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の18%以下であるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有する。本発明のポジ型レジスト組成物は、酸素プラズマ耐性、解像性、保存安定性等に優れ、i線を用いた2層レジスト法における上層レジストとして特に好適であり、ハーフトーンマスクを用いてパターンニングした場合にサイドロープの発生が少ないレジスト膜を形成可能である。

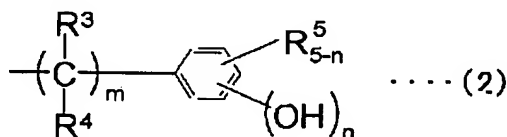
【0008】本発明のアルカリ可溶性シロキサン重合体は、下記式(1)で表され、1 μ mの塗膜のi線透過率が5～60%であるポジ型レジスト組成物に用いられる。

【化9】



前記式(1)中、R¹及びR²は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を表す。a+b+c=1である。

【化10】



前記式(2)中、R³、R⁴及びR⁵は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。mは、整数を表す。nは、1～5の整数を表す。該アルカリ可溶性シロキサン重合体は、酸素プラズマ耐性、解像性、保存安定性等に優れ、i線を用いた2層レジスト法における上層レジストの材料として特に好適であり、ハーフトーンマスクを用いてパターンニングした場合にサイドロープの発生が少ないレジスト膜を形成可能なポジ型レジスト組成物に特に好適である。

【0009】本発明のレジストパターン形成方法は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、該レジスト膜に現像処理を行ってレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程とを含む。該レジストパターンの製造方法では、前記レジスト膜形成工程において、前記ポジ型レジスト組成物を用いたレジスト膜が形成される。前記パターン形成工程において、該レジスト膜の現像処理が行われ、レジストパターンが形成される。本発明のレジストパターンは、本発明のレジストパターンの製造方法により製造される。該レジストパターンは、酸素プラズマ耐

性、解像性、保存安定性等に優れ、i線を用いた2層レジスト法における上層レジストとして特に好適であり、磁気ヘッド、半導体素子等の電子回路装置の製造に好適である。

【0010】本発明の電子回路装置は、本発明のレジストパターンを用いて形成されたパターンを少なくとも有してなる。該電子回路装置は、前記レジストパターンにより形成されたパターンを有しているので高性能である。本発明の電子回路装置の製造方法は、本発明のレジストパターンの製造方法により下地層上にレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、該レジストパターンをマスクとしてエッチング及びリフトオフのいずれかにより前記下地層をパターンニングするパターンニング工程とを含む。該電子回路装置の製造方法では、前記レジストパターン形成工程において、下地層上にレジストパターンが形成される。前記パターンニング工程において、該レジストパターンをマスクとしてエッチング又はリフトオフが行われ、前記下地層がパターンニングされる。

【0011】

【発明の実施の形態】(ポジ型レジスト組成物及びアルカリ可溶性シロキサン重合体)本発明のポジ型レジスト組成物としては、第一の形態に係るポジ型レジストと、第二の形態に係るポジ型レジストとが挙げられる。前記第一の形態に係るポジ型レジストは、前記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有し、1 μ mの塗膜のi線透過率が5～60%である。前記第二の形態に係るポジ型レジストは、ポリカルボン酸系界面活性剤及びHLB値が9以下であるノニオン界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤と、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケ

イ素原子数の19%以下であるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有する。

【0012】前記第一の形態に係るポジ型レジストの場合、厚みが1 μ mの塗膜のi線透過率としては、5～60%であることが必要であり、10～50%であるのが好ましく、14～39%であるのがより好ましい。また、前記第二の形態に係るポジ型レジストの場合、該i線透過率は、5～60%であることが好ましく、10～50%であるのがより好ましく、14～39%であるのが更に好ましい。前記1 μ mの塗膜のi線透過率が、5%未満であると、レジスト膜の上下での感光量が異なるので解像性が低下することがあり、60%を超えると、露光部と未露光部との溶解速度差が十分にとれないことがある一方、5～60%であるそのようなことがなく、10～50%であると前記解像性、前記溶解速度差が良好であり、14～39%であると特に良好である。

【0013】前記厚みが1 μ mの塗膜のi線透過率は、例えば、下記数式から算出することができる。即ち、下記数式中、「T」は、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体100質量部と、1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する感光性化合物50質量部と、後述する式(15)で表されるフェノール化合物1.5質量部とを含有する2-ヘプタノン溶液(固形分25質量%)をガラス基板上にスピンコートしてなる、厚み0.55 μ mの塗膜のi線透過率(%)の実測値を表す。該i線透過率(%)は、前記ガラス基板自体のi線透過率を対照として分光光度計(日立(株)製、U-3500)を用いて測定することができる。この実測値であるi線透過率(%)である「T」に基づき、下記数式より、1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する感光性化合物による厚み1 μ mの塗膜のi線吸光度「A」を算出することができる。次に、前記i線吸光度「A」の値と、該ポジ型レジスト組成物中の全固形分に対する、1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する感光性化合物の重量比「W」とに基づき、下記数式により、前記ポジ型レジスト組成物による厚み1 μ mの塗膜のi線吸光度「A'」を算出することができる。次に、該i線吸光度「A'」に基づき、下記数式により、該ポジ型レジスト組成物の厚み1 μ mの塗膜のi線透過率「T'」(%)を算出すること

ができる。

【0014】

【数1】

$$A = \frac{1}{0.55} \times \frac{151.5}{50} \times \log_{10} \frac{100}{T}$$

$$A' = \sum (A \times W)$$

$$T' = 10^{-A'} \times 100$$

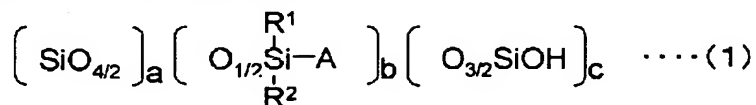
【0015】本発明のポジ型レジスト組成物は、前記第一の形態では、アルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択した、界面活性剤、その他の成分を含有してなる。前記第二の形態では、アルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物と、界面活性剤とを含有してなり、さらに必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有してなる。

【0016】-アルカリ可溶性シロキサン重合体-
本発明において、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体における「アルカリ可溶性」とは、該アルカリ可溶性シロキサン重合体自体がアルカリ可溶性であることのほか、前記感光性化合物によりアルカリ可溶性となることも含む。なお、本発明においては、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体を、アルカリ可溶性ポリオルガノシロキサン樹脂と称することがある。また、前記「アルカリ可溶性」とは、pH7超で可溶性であることを意味する。前記アルカリ可溶性シロキサン重合体の分子骨格構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、直鎖状、かご状、ラダー状、これらの複合構造などが挙げられる。

【0017】前記第一の形態に係るポジ型レジスト組成物における前記アルカリ可溶性シロキサン重合体は、下記式(1)で表される。なお、前記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体の内、厚みが1 μ mの塗膜のi線の透過率が5～60%であるポジ型レジスト組成物に用いられるものが、本発明のアルカリ可溶性シロキサン重合体である。

【0018】

【化11】



前記式(1)中、R¹及びR²は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0019】前記一価の有機基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。前記一価の有機基の炭素数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、炭素数1～20が好ましく、前記分

岐状のものの場合には3～20が好ましく、前記環状のものの場合には3～20が好ましく、前記環状の中でも芳香族環を含むもの場合には6～20が好ましい。

【0020】前記一価の有機基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基などが好適に挙げられる。これらは、ハロゲン原子、アルキル基等で置換されていてもよい。

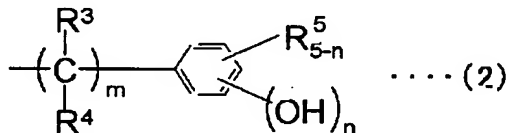
【0021】前記脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、トールブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0022】前記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アンズリル基、トリル基、キシリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、ジエチルフェニル基、トリエチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、トリメチルナフチル基、ビニルナフチル基、エチルナフチル基、メチルアンズリル基、エチルアンズリル基などが挙げられる。

【0023】前記式(1)中、Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を表し、下記式(6)及び下記式(7)のいずれかで表されるものが好ましい。

【0024】

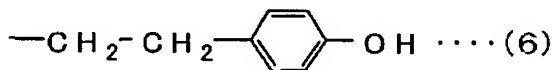
【化12】



前記式(2)中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は前記一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 m は、整数を表し、1~3が塗布適性等の点で好ましい。 n は、1~5の整数を表す。

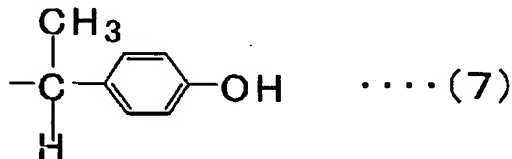
【0025】

【化13】



【0026】

【化14】



【0027】前記式(1)中、 $a+b+c=1$ である。 a 、 b 及び c は、各分子骨格が前記。アルカリ可溶性シロキサン重合体に占める割合を表し、その数値が大きい程、全体に占める割合が大きいことを意味する。この内、前記 a としては、 $0.25 \leq a \leq 0.60$ が好ましく、 $0.40 \leq a \leq 0.60$ がより好ましい。前記 a が、アルカリ可溶性が十分でないことがあり、露光部と

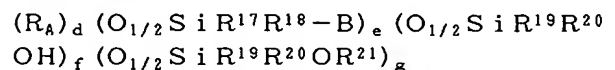
未露光部との溶解速度差がとれないことがある一方、 0.25 未満であると、酸素プラズマエッチング耐性が十分でないことがあり、前記数値範囲内であるとそのようなことはなく、該数値範囲内において数値が大きい程、酸素プラズマエッチング耐性に優れる。また、前記 c としては、 $0 \leq c \leq 0.25$ が好ましく、 $0.02 \leq c \leq 0.20$ がより好ましい。前記 c が、前記数値範囲外であると、露光部と未露光部との溶解速度差がとれなかったり、保存安定性が悪かったりすることがある一方、前記数値範囲内であるとそのようなことはなく、該数値範囲内において大きい程、塗布適性が良好であり、前記数値範囲内において小さい程、保存安定性が良好である。

【0028】前記第二の形態に係るボジ型レジスト組成物における前記アルカリ可溶性シロキサン重合体は、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の19%以下であり、下記式(I)で表されるものが好ましい。なお、前記水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の割合としては、19%以下であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2~15%以下が好ましく、2~13%以下が特に好ましい。前記割合が、19%を超えると、前記サイドローブの発生抑制効果が十分でないことがあり、一方、19%以下であればそのようなことはなく、前記サイドローブの発生抑制効果が得られ、前記好ましい数値範囲、前記より好ましい数値範囲内であると、その効果が顕著である点で有利である。

【0029】前記水酸基と直接結合しているケイ素原子数が全ケイ素原子数に対する割合としては、例えば、 $^{29}\text{Si-NMR}$ により測定することができる。

【0030】

【化15】式(I)



ただし、 R_A は、下記式(II)~(V)で表されるオルガノシロキサン残基を表す。 B は、下記式(VI)又は下記式(VII)で表される基を表す。 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{20}$ は、互いに独立して、水素原子、酸素原子又は一価の有機基を表す。 R^{21} は、一価の有機基又はシリル基を表す。 $d+e+f+g=1$ としたとき、 $0.25 \leq d \leq 0.60$ であり、かつ $f \leq 0.19$ である。なお、前記一価の有機基としては、上述した通りである。 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{20}$ が酸素原子である場合には、該酸素原子の両端はケイ素原子である。

【0031】

【化16】 $(\text{O}_4/2 \text{Si})$ 式(II)

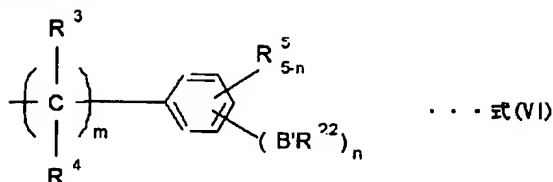
$(\text{O}_3/2 \text{Si})$ 式(III)

$(\text{O}_2/2 \text{Si})$ 式(IV)

$(\text{O}_1/2 \text{Si})$ 式(V)

【0032】

【化17】



【0033】

【化18】

—(CR²³R²⁴)_m—COOR²⁵ 式(VII)
 ただし、前記式(VI)及び(VII)において、R³～R⁵及びR²²～R²⁵は、水素原子又は一価の有機基を表す。該一価の有機基としては、上述した通りである。B'は、—O—又は—COO—を表す。B'が複数ある場合、該複数のB'は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。mは、0～3の整数を表す。nは、1～5の整数を表す。

【0034】前記式(I)中、d+e+f+g=1である。d、e、f及びgは、各分子骨格が前記アルカリ可溶性シロキサン重合体に占める割合を表し、その数値が大きい程、全体に占める割合が大きいことを意味する。この内、前記dとしては、0.25≤d≤0.60であり、0.35≤d≤0.60がより好ましい。前記dが、0.60を超えると、アルカリ可溶性が十分でないことがあり、露光部と未露光部との溶解速度差がとれないことがある一方、0.25未満であると、酸素プラズマエッチング耐性が十分でないことがあり、前記数値範囲内であるとそのようなことはなく、該数値範囲内において数値が大きい程、酸素プラズマエッチング耐性に優れる。また、前記fとしては、f≤0.19であり、0.02≤f≤0.13がより好ましい。前記fが、0.19を超えると、前記サイドロープの発生抑制効果が十分でないことがあり、前記数値範囲内であるとそのようなことはなく、該数値範囲内において数値が大きい程、感度が高くなり、前記数値範囲内において数値が小さい程、保存安定性が良好である。

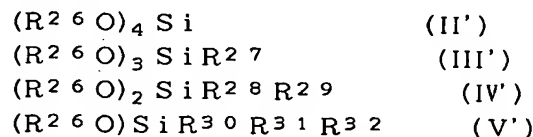
【0035】前記R²¹が前記シリル基である場合、該シリル基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、n-ブチルジメチルシリル基、(トリフェニルメチル)ジメチルシリル基、n-ブチルジフェニルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、メチルジn-ブチルシリル基、トリベンジルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、クロロメチルジメチルシリル基、などが挙げられる。

【0036】前記式(I)中、前記R_Aで表されるオルガノシロキサン残基は、下記式(II')～(IV')で表される有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種を縮合して得られるオルガノシロキサン残基、又は、前

記式(II')～(IV')で表される少なくとも1種の有機ケイ素化合物と下記式(V)で表される有機ケイ素化合物とを縮合して得られる。

【0037】

【化19】



前記式(II')～(IV')中、R²⁶は、メチル基又はエチル基を表す。R²⁷～R³²は、水素原子又は一価の有機基を表す。

【0038】なお、前記式(I)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体において、g=0であり、d+e+f=1であり、R_Aが前記式(II)で表されるオルガノシロキサン残基であり、R¹⁷及びR¹⁸が一価の有機基であり、R¹⁹及びR²⁰が酸素原子であり、Bが前記式(VI)で表され、B'が—O—であり、R²²が水素原子である場合、前記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体である。

【0039】前記アルカリ可溶性シロキサン重合体の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1,000～50,000が好ましく、2,000～20,000がより好ましく、4,000～15,000が特に好ましい。前記重量平均分子量が、1,000未満であると、露光部と未露光部との溶解速度差がとれないことがあり、50,000を超えると解像性が悪くなることがあり、2,000～20,000であると、前記サイドロープの発生抑制向上効果が十分であり、解像性及び感度も良好である点で有利である。

【0040】前記アルカリ可溶性シロキサン重合体の分子量分散度(Mw/Mn)としては、実用的な範囲内であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1～5が好ましく、露光部と未露光部との溶解速度差を十分にとる等の観点からは、1～3がより好ましい。

【0041】前記アルカリ可溶性シロキサン重合体としては、適宜合成したものであってもよいし、市販品であってもよく、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。

【0042】前記アルカリ可溶性シロキサン重合体の合成方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができ、化学増幅型である場合、例えば、下記<1>又は<2>の方法により、非化学増幅型である場合、例えば、下記<3>又は<4>の方法などが好適に挙げられる。

【0043】前記<1>の方法は、オルガノアルコキシランを、酸触媒又はアルカリ触媒により、水の存在下で縮合した後、末端のシラノール基を、保護基で保護さ

れたアルカリ可溶性基を有するクロロシラン化合物で封止する方法である。前記<2>に記載の方法は、保護されたアルカリ可溶性基を有するオルガノアルコキシシランを、酸触媒又はアルカリ触媒により、水の存在下で縮合する方法である。前記<3>の方法は、オルガノアルコキシシランを、酸触媒又はアルカリ触媒により、水の存在下で縮合した後、末端のシラノール基を、保護基で保護されたアルカリ可溶性基を有するクロロシラン化合物で封止した後、該アルカリ可溶性基を脱保護する（該アルカリ可溶性基の一部をアルカリ可溶性の調節のため再度、保護してもよい）方法である。前記<4>の方法は、保護基で保護されたアルカリ可溶性基を有するオルガノアルコキシシランを、酸触媒又はアルカリ触媒により、水の存在下で縮合し、該アルカリ可溶性基を脱保護する（該アルカリ可溶性基の一部をアルカリ可溶性の調節のため再度、保護してもよい）方法である。

【0044】ここで、前記オルガノアルコキシシランとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン等のオルガノメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン等のオルガノエトキシシラン、などが挙げられる。

【0045】前記保護基で保護されたアルカリ可溶性基を有するクロロシランは、分子内にビニル基、アリル基等の不飽和結合及び保護されたアルカリ可溶性基を有する化合物と、ジアルキルクロロヒドロシラン化合物とを遷移金属触媒の存在下、ヒドロシリル化することにより、容易に製造することができる。また、分子内に前記保護基で保護されたアルカリ可溶性基を有する有機金属化合物と、ジアルキルジクロロシラン化合物とを縮合反応させることにより、容易に製造することができる。

【0046】なお、前記アルカリ可溶性基としては、フ

ェノール性水酸基、カルボキシル基などが挙げられ、これらの中でも、露光光としてg線又はi線を用いる場合にはフェノール性水酸基が好ましい。

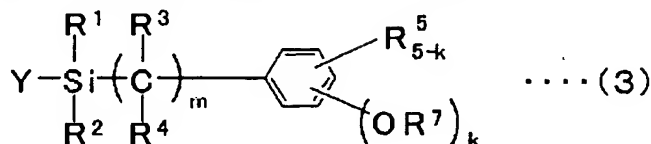
【0047】前記保護基で保護されたアルカリ可溶性基における該保護基としては、例えば、メトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、t-ブトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル基、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、3-ブプロモテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-エトキシエチル基、1-メチル-1-メトキシエチル基、1-(イソプロポキシ)エチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2-(フェニルセレンル)エチル基、t-ブチル基、ベンジル基、3-メチル-2-ピコリルN-オキシド基、ジフェニルメチル基、5-ジベンゾスベリル基、トリフェニルメチル基、9-アンスリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、イソプロピルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、(トリフェニルメチル)ジメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、メチルジイソプロピルシリル基、メチルジt-ブチルシリル基、トリベンジルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、クロロメチルジメチルシリル基、ホルミル基、アセチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2, 2, 2-トリクロロエトキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、カーボネート基、ベンジルカーボネート基、アダマンチル基、などが挙げられる。

【0048】前記酸触媒としては、例えば、塩酸、酢酸などが挙げられる。また、前記アルカリ触媒としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミンなどが挙げられる。

【0049】また、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体の合成方法として、例えば、前記式(1)で表されるアルキル可溶性シロキサン重合体の場合には、下記式(3)及び(4)のいずれかで表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種と、テトラアルコキシシランから選択される少なくとも1種とを反応させ、t-ブチル基が残存するときは、該t-ブチル基を水素原子に置換させる方法が挙げられる。

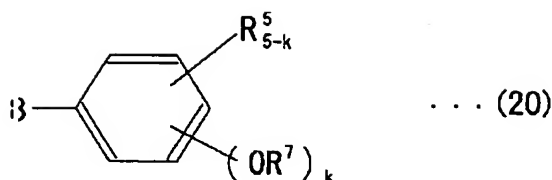
【0050】

【化20】



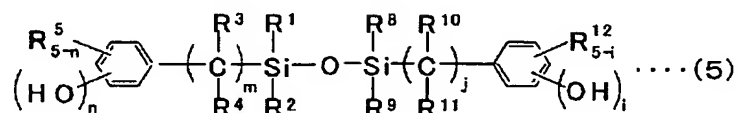
前記式(3)中、R¹及びR²は、前記一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよいし、

い。R³、R⁴及びR⁵は、水素原子又は前記一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよいし、



前記式(20)中、Bは、ビニル基、アリル基等の不飽和結合を有する前記一価の有機基を表す。R⁵、R⁷及びkは、上述した通りである。

【0060】前記テトラアルコキシシランとしては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、テトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランの少なくとも一方であるのが好ましい。

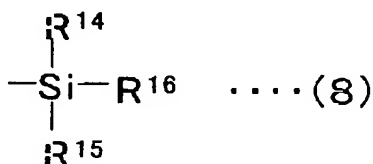


前記式(5)中、R¹、R²、R⁸及びR⁹は、前記一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。R³、R⁴、R⁵、R¹⁰、R¹¹及びR¹²は、水素原子又は前記一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。j及びmは、整数を表し、1～3が好ましい。i及びnは、1～5の整数を表す。

【0064】また、本発明においては、前記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体は、そのシラノール基の一部を、前記式(3)におけるY=XでありかつR⁷=メブチル基であるものと、ピリジン等の弱アルカリ下で反応させた後、メブチル基を酸により水素原子に置換させたものであってもよい。前記酸としては、例えば、塩酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0065】また、本発明においては、前記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体は、そのシラノール基の水素原子の一部が下記式(8)で置換されていてもよい。

【化28】



前記式(8)中、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、前記一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0066】前記アルカリ可溶性シロキサン重合体が、そのシラノール基の水素原子の一部が前記式(8)で置換されてなるものである場合、該アルカリ可溶性シロキサン重合体において、前記式(8)で置換された置換率

【0061】前記反応としては、例えば、酸触媒存在下での加水分解・縮合反応などが挙げられる。前記酸触媒としては、例えば、塩酸、酢酸などが挙げられる。

【0062】本発明においては、前記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体は、そのシラノール基の一部を下記式(5)と反応させたものであってもよい。前記反応としては、例えば、酸触媒存在下での置換反応などが挙げられる。前記酸触媒としては、例えば、塩酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0063】

【化27】

としては、5～90%であるのが好ましく、30～70%であるのがより好ましい。

【0067】-感光性化合物-

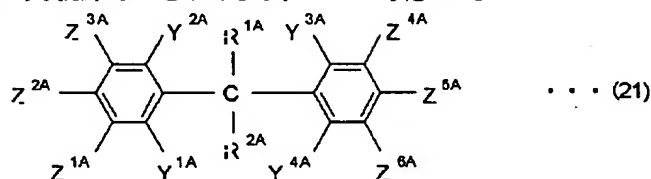
前記感光性化合物(「光反応性化合物」と称することがある)としては、露光光の波長域に吸収域を有し、該露光光の吸収により化学反応を生ずることにより、アルカリ可溶性を変化させることができれば特に制限はなく、前記露光光の種類等に応じて適宜選択することができる。前記感光性化合物の具体例としては、前記ポジ型レジスト組成物が非化学増幅型である場合には、1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する化合物などが好適に挙げられ、前記ポジ型レジスト組成物が化学増幅型である場合には、光酸発生剤などが好適に挙げられる。なお、前記1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する化合物としては、例えば、1, 2-ナフトキノンジアジド基を有するエステル化合物が好適に挙げられ、その中でも、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、などがより好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

【0068】前記感光性化合物としては、適宜合成したものであってもよいし、市販品であってもよい。前者の場合であって、該感光性化合物が前記1, 2-ナフトキノンジアジド基を有するエステル化合物である場合を例にすれば、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライド等のナフトキノンジアジドスルホン酸ハロゲン化物と、フェノール性水酸基を有する化合物とを弱アルカリの存在下で縮合反応させることにより合成することができる。

【0069】前記露光光としては、例えば、g線、i線、KrFエキシマレーザー光、などが挙げられる。前記露光光としてg線又はi線を用いる場合、該感光性化合物としてはキノンジアジド化合物を選択し、前記アル

カリ可溶性ポリオルガノシロキサン樹脂がアルカリ可溶性基としてフェノール性水酸基を有するものを選択し、前記ポジ型レジスト組成物を非化学増幅型とすることが好ましい。

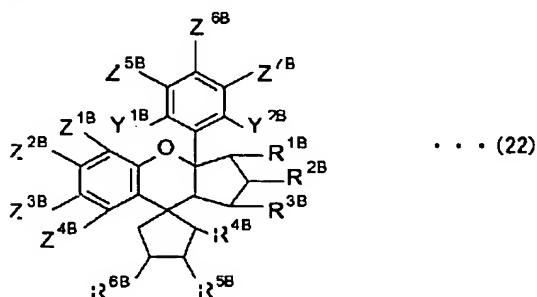
【0070】前記キノンジアジド化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。前記キノンジアジド化合物は、例えば、ベンゾキノンジアジドスルホン酸又は1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸と、フェノール性水酸基を有する化合物とを、弱アルカリの存在下に縮合させることにより製造することができる。



前記式(21)中、Y1A~Y4Aは、それぞれ、水素原子、アルキル基、ハロゲン又は水酸基を表す。なお、これらの少なくとも1つは、水酸基を表す。Z1A~Z6Aは、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン、又は酸基を表す。これらの少なくとも1つは、水酸基を表す。R1A及びR2Aは、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を表す。R1A及びR2Aの少なくとも一方が水素原子である場合、-(R1A)C(R2A)-に対するオルソ位に位置する水酸基に対してさらにオルソ位がアルキル基又はアリール基を表す。

【0073】

【化30】



前記式(22)中、Y1B、Y2B及びZ1B~Z7Bは、それぞれ、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、水素原子、又は水酸基を表す。Y1B及びY2Bのうち、少なくとも1つは水酸基を表す。Z1B~Z7Bのうち少なくとも2つは水酸基を表す。R1B~R6Bは、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、シクロアルキル基、又はアリ

られる。

【0071】前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、フロログルシン、没食子酸アルキルエステル、特開平2-269351号公報に記載の下記式(21)で表される化合物、特開平6-236030号公報に記載の下記式(22)で表される化合物、特開平5-34918号公報に記載の下記式(23)で表される化合物、特開平5-34918号公報に記載の下記式(24)で表される化合物、特開平10-232493号公報に記載の下記式(25)又は下記式(26)で表される化合物などが挙げられる。

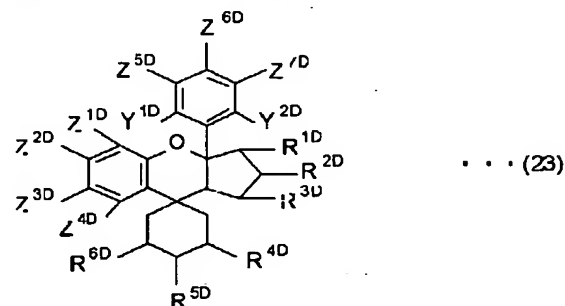
【0072】

【化29】

ール基を表す。

【0074】

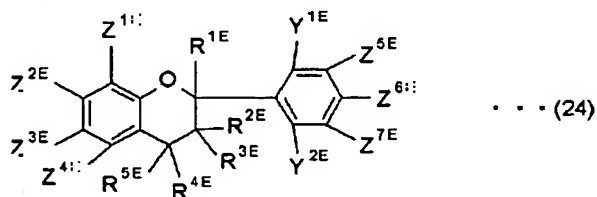
【化31】



前記式(23)中、Y1D、Y2D及びZ1D~Z7Dは、それぞれ、水素原子、水酸基又は炭素数1~4のアルキル基を表す。この場合、Y1D及びY2Dの少なくとも一方は、及びZ1D~Z7D中の少なくとも2つは、水酸基を表す。R1D~R6Dは、それぞれ、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数5~8のシクロアルキル基、又はアリール基を表す。

【0075】

【化32】



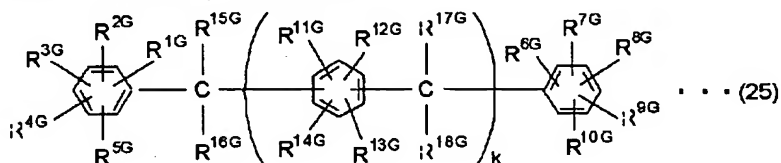
前記式(24)中、Y1E及びY2Eは、それぞれ、水素原子、水酸基又は炭素数1~4のアルキル基を表す。この

場合、 Y^{1E} 及び Y^{2E} の少なくとも一方は、水酸基を表す。 $Z^{1E} \sim Z^{7E}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、又はアリール基を表す。この場合、 $Z^{1E} \sim Z^{7E}$ の少なくとも 2 つは、水酸基を表す。 $R^{1E} \sim R^{5E}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～4 のアルケニル基、シクロヘキシ

ル基又はアリール基を表す。この場合、 R^{4E} 及び R^{5E} のどちらか一方は、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～4 のアルケニル基、シクロヘキシル基、又はアリール基を表す。

【0076】

【化33】

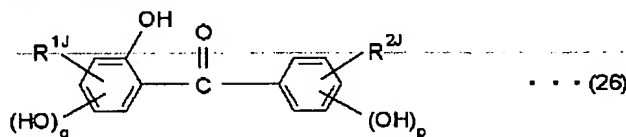


前記式 (25) 中、 k は、0～4 の整数を表す。 $R^{1G} \sim R^{14G}$ (ただし、 $k=0$ のときは $R^{1G} \sim R^{10G}$) は、それぞれ、水素原子、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のシクロアルキル基、又は炭素数 1～6 のアルコキシ基を表す。この場合、 $R^{1G} \sim R^{14G}$ (ただし、 $k=0$ のときは $R^{1G} \sim R^{10G}$) の少なくとも 1 つは、水酸基を表す。 $R^{15G} \sim R^{18G}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基及び炭素数 1～6 のシク

ロアルキル基から選択される少なくとも 1 種、又は、水酸基、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のシクロアルキル及び炭素数 1～6 のアルコキシ基から選択される少なくとも 1 種、により置換されていてもよいフェニル基を表す。

【0077】

【化34】



前記式 (26) 中、 R^{1J} 及び R^{2J} は、それぞれ、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、又は炭素数 1～10 のアリール基を表す。 p 及び q は、それぞれ、0～3 の整数を表し、 $p+q \geq 1$ である。

【0078】本発明においては、前記式 (21)～式 (26) の中でも前記式 (22)、前記式 (23) 又は前記式 (25) で表される化合物と、1, 2-ナフトキノンジアドー5-スルホン酸とを縮合したものであって、かつ縮合生成物が平均 1.5～3 個の 1, 2-ナフトキノンジアドー5-スルホン酸エステル基を有しているものが好ましい。

【0079】なお、前記露光光として KrF エキシマレーザー光を用いる場合、前記感光性化合物に光酸発生剤を用い、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体として、酸により脱離する保護基がついたアルカリ可溶性基を有するものを用い、化学増幅型のポジ型レジスト組成物とすることが好ましい。

【0080】前記光酸発生剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物、などが挙げられ、具体的には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニル

フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウムトリフルオロメタンスルホネート

ト、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキサラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称:ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート(通称:α-メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフ

タルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミド、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0081】前記感光性化合物の前記ポジ型レジスト組成物における含有量としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体が非化学増幅型である場合には、全固形分に対し、10～50質量%が好ましく、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体が化学増幅型である場合には、0.1～10質量%であるのが好ましい。前記感光性化合物の全固形分中の含有量が、前記非化学増幅型の場合には10質量%未満であると、また、前記化学増幅型の場合には0.1質量%未満であると、露光部と未露光部との溶解速度差が十分にとれないことがあり、一方、前記非化学増幅型の場合には50質量%を超えると、酸素プラズマ耐性が低下したり、レジスト膜の上下での感光量が異なるので解像性が低下することがあり、また、前記化学増幅型の場合には10質量%を超えると、酸の発生が多すぎるために、解像性が低下することがある。

【0082】前記感光性化合物のi線吸光度としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、厚みが1μmの塗膜のi線吸光度としては、1.00～3.50であるのが好ましく、1.10～2.50であるのがより好ましい。前記感光性化合物のi線吸光度が、前記数値範囲内にないと、前記ポジ型レジスト組成物による厚みが1μmの塗膜のi線透過率を5～60%にすることができないことがあり、また、1.00未満であると、露光部と未露光部との溶解速度差が十分にとれないことがあり、3.50を超えると、レジスト膜の上下での感光量が異なるので、解像性が低下することがある。

【0083】前記感光性化合物による厚みが1μmの塗膜のi線吸光度は、例えば、バインダーとなる樹脂中に該感光性化合物を分散させて調製した塗膜の透過率を実測することにより求めることができ、例えば、該i線吸光度を「A」とすると、該i線吸光度「A」は、下記数式から算出することができる。下記数式中、「T」は、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体100質量部と、前記感光性化合物50質量部と、後述する式(15)で表されるフェノール化合物1.5質量部とを含有する2-ヘプタノン溶液をガラス基板上にスピンコートしてなる厚みが0.55μmである塗膜のi線透過率(%)の実測値である。該i線透過率「T」(%)は、前記ガラス基板自体のi線透過率(%)を対照として分光光度計(例えば、日立(株)製、U-3500)を用いて測定することができる。

【0084】

【数2】

$$A = \frac{1}{0.55} \times \frac{151.5}{50} \times \log_{10} \frac{100}{T}$$

【0085】—界面活性剤—

前記界面活性剤は、前記第一の形態の場合にも好適に使用することができるが、前記第二の形態の場合に特に好適に使用することができ、前記第二の形態における前記アルカリ可溶性シロキサン重合体（即ち、前記水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の割合が19%以下であるもの）に併用することにより、前記サイドローブの発生を効果的に抑制することができる。前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリカルボン酸系界面活性剤、ソルビタンエステル系界面活性剤、ポリエチレングリコールモノエステル系界面活性剤及びポリエチレングリコールモノエーテル系界面活性剤から選択される少なくとも1種である第一の態様、あるいは、ポリカルボン酸系界面活性剤及びHLB値が9以下であるノニオン界面活性剤から選択される少なくとも1種である第二の態様、などが好適に挙げられる。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0086】前記界面活性剤のHLB値としては、前記第一の態様の場合、9以下であるのが好ましく、8以下であるのがより好ましく、前記第二の態様の場合、9以下である必要があり、8以下であるのが好ましい。前記HLB値が9を超えると、前記サイドローブの発生抑制効果が十分でない傾向がある。

【0087】なお、前記HLB値は、Griffin W. C. による、「Classification of Surface-Active Agents by HLB, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 1 (1949): 311頁より」記載の乳化試験法により求めることができる。また、前記HLB値が既知の界面活性剤の混合物である場合は、Griffin W. C. による、「Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1954): 259頁より」に記載のように、該混合物中に含まれる各界面活性剤のHLB値と各界面活性剤の該混合物に含まれる重量比との積の総和を算出することにより求めることができる。

【0088】前記ポリカルボン酸系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無水マレイン酸共重合体、などが好適に挙げられ、市販品としては花王（株）製のデモールEPなどが好適に挙げられる。

【0089】前記ソルビタンエステル系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、などが好適に挙げられる。これらの中でも、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンモノラ

ウリエート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアリテート、ソルビタンセスキオレエートが特に好適に挙げられる。

【0090】前記ポリエチレングリコールモノエステル系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレングリコールアルキル脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、などが好適に挙げられる。これらの中でも、ポリエチレングリコールが2～20個のエチレンオキサイドユニットからなるものが好ましく、具体的には、ポリエチレングリコールモノオレエートが特に好適に挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノエーテル系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレングリコールと、アルコール誘導体又はフェノール誘導体との縮合物、などが好適に挙げられる。これらの中でも、ポリエチレングリコールが2～20個のエチレンオキサイドユニットからなるものであるのが好ましく、具体的には、ポリエチレングリコールモノセチルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデシルエーテル、ポリエチレングリコールモノラウリエート、ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールベンジルエーテルが特に好適に挙げられる。

【0091】前記界面活性剤の前記ポジ型レジスト組成物における含有量としては、該ポジ型レジスト組成物の固相分質量に対し、0.1～30質量%であるのが好ましく、0.3～10質量%がより好ましい。前記含有量が0.1質量%未満であると、前記サイドローブの発生抑止効果が十分でない傾向があり、30質量%を超えると、感度及び解像度が悪化する傾向がある。

【0092】—その他の成分—

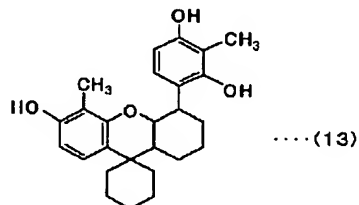
前記その他の成分としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、例えば、溶剤、フェノール性水酸基を有する低分子化合物、などが好適に挙げられる。前記溶剤としては、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体、前記感光性化合物、前記界面活性剤等の各成分を溶解可能であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、メチルセルソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエステル類、ビルビン酸エチル、酢酸n-アミル、乳酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル類、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチルアミルケトン等のケトン類、などが好適に挙げられる。前記溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0093】前記フェノール性水酸基を有する低分子化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、下記式（13）で表され

るフェノール化合物、下記式(14)で表されるフェノール化合物、下記式(15)で表されるフェノール化合物、下記式(16)で表されるフェノール化合物、下記式(17)で表されるフェノール化合物、などが挙げられる。

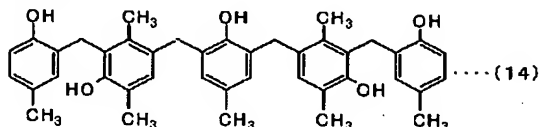
【0094】

【化35】



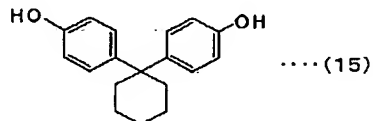
【0095】

【化36】



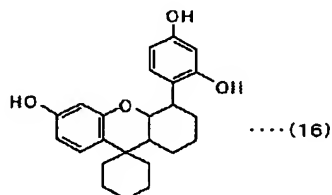
【0096】

【化37】



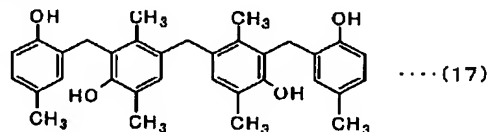
【0097】

【化38】



【0098】

【化39】



【0099】—ポジ型レジスト組成物の調製—
前記ポジ型レジスト組成物の調製方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができるが、例えば、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体、前記感光性化合物、前記界面活性剤等の成分を混合等することにより、あるいはこれらの各成分を前記溶剤に溶解等させることにより、液状のポジ型レジスト組成物を調製することができる。前記ポジ型レジスト組成物の調

製的具体例としては、(1)溶媒を容器中で攪拌しながら、前記アルカリ可溶性シロキサン重合体、前記感光性化合物、前記界面活性剤等を順次又は一括して添加して溶解させる方法、(2)前記アルカリ可溶性シロキサン重合体、前記感光性化合物、前記界面活性剤等に溶媒を添加した後、攪拌溶解させる方法、などが挙げられる。なお、以上のようにして調製した前記ポジ型レジスト組成物の固形分濃度としては、特に制限はなく、膜厚、成膜方法等に応じて適宜選択することができ、通常、1～50質量%程度である。

【0100】—ポジ型レジスト組成物の使用、用途等—
本発明のポジ型レジスト組成物は、例えば、基板上に塗布等することによりレジスト膜を形成し該レジスト膜に対し、露光光として例えばi線を用いて微細パターン状に露光した後、ベーク、現像等を行うことにより、レジストパターンによる微細パターンを形成することができる。本発明のポジ型レジスト組成物により形成されるレジストパターンの形成方法、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、光源、目的解像度、形成パターンの高さ、2層レジスト法の場合には下層に対するエッチングレート比、等に応じて適宜選択することができ、特に厚みについては、加工対象である下地層(基材)、エッチング条件等により適宜決定することができ、通常、0.1～10μm程度であり、2層レジスト法による上層レジストに使用する場合には1μm以下程度が好ましい。

【0101】前記ポジ型レジスト組成物の塗布の方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピンコート法、バーコート法、ダイコート法、などが挙げられる。

【0102】前記ポジ型レジスト組成物は、各種分野において使用されるが、以下の本発明のレジストパターン及びレジストパターンの製造方法並びに電子回路装置及び電子回路装置の製造方法に好適に用いることができ、また、i線用レジストとして好適に使用することができ、多層のレジスト膜における上層に用いられるのがより好ましく、酸素プラズマエッチング処理されるレジスト膜に用いられるのが特に好ましい。

【0103】なお、前記ポジ型レジスト化合物は、位相差シフトマスクを用いたパターンニングに好適に使用することができる。この場合、前記位相差シフトマスクとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ハーフトーンマスクなどが好適に挙げられる。該ポジ型レジスト組成物を用いて得られるレジスト膜は、前記サイドローブの発生抑制効果に優れ、高い酸素プラズマ耐性を示すので、該ポジ型レジスト組成物を使用してハーフトーンマスクによりパターンニングを行った場合、前記サイドローブの発生を抑制しつつ高精度にパターンニングを行うことができる。このため、該ポジ型レジスト組成物を使用すると、高性能な半

導体装置が効率よく得られる。

【0104】前記ポジ型レジスト組成物は、各種電子回路装置の製造等に好適に使用されるが、電子回路装置から選択される少なくとも1種の製造に特に好適に使用することができる。前記電子回路装置としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、各種半導体装置、磁気ヘッド、高電子移動度トランジスタ、プラズマディスプレイなどが挙げられ、これらの中でも、磁気ヘッド、高電子移動度トランジスタ、プラズマディスプレイなどが好適に挙げられる。

【0105】(レジストパターン) 本発明のレジストパターンは、以下に説明する本発明のレジストパターンの製造方法により好適に製造することができる。本発明のレジストパターンは、例えば、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD(液晶ディスプレイ)、PDP(プラズマディスプレイパネル)、SAWフィルタ(弾性表面波フィルタ)等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、高電子移動度トランジスタ、半導体装置、などに好適に使用することができる。以下、本発明のレジストパターンの製造方法について説明を通じて本発明のレジストパターンをも説明する。

【0106】(レジストパターンの製造方法) 本発明のレジストパターンの製造方法は、レジスト膜形成工程と、レジストパターン形成工程とを少なくとも含み、更に必要に応じてその他の工程を含む。

【0107】-レジスト膜形成工程-

前記レジスト膜形成工程は、本発明の前記ポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程である。前記レジスト膜の形成方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から適宜選択することができるが、例えば、前記ポジ型レジスト組成物を塗布等することによりレジスト膜を形成する方法が好適に挙げられる。前記塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の塗布方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピンコート法などが好適に挙げられる。前記レジスト膜は、下地層(基材)上に形成することができ、該下地層(基材)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、該レジストパターンが半導体装置等の電子回路装置に形成される場合には、該下地層(基材)としては、例えばシリコンウエハ等の半導体基板などが好適に挙げられる。

【0108】-レジストパターン形成工程-

前記レジストパターン形成工程は、前記レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜に対し、露光、ベーク、現像を行って所望のパターンを形成する工程である。

【0109】前記露光は、露光光として、g線、i線、KrFエキシマレーザー光などを用いて行うことができるが、これらの中でもi線を特に好適に用いて行うこと

ができる。前記露光を選択的に行う方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、マスク(ハーフトーンマスク)パターン等を用いた公知の方法が挙げられる。また、前記露光には露光装置を用いることができる。前記露光を行う条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0110】前記ベークの条件、方法等としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、温度が70~150℃程度であり、90~130℃が好ましく、時間が10秒~5分程度であり、40秒~100秒が好ましい。

【0111】前記現像の方法、条件等としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、弱アルカリ水溶液による現像が好適に挙げられる。

【0112】本発明のレジストパターンの製造方法によると、例えば、基板上に前記ポジ型レジスト組成物を塗布等することによりレジスト膜を形成した後、該レジスト膜に対し、i線等を用いて微細パターン状に露光し、ベーク、現像等を行うことにより、レジストパターンによる微細パターンを形成することができる。

【0113】本発明のレジストパターンの製造方法により製造されたレジストパターンは、本発明の前記レジストパターンであり、該レジストパターンは、例えば、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD(液晶ディスプレイ)、PDP(プラズマディスプレイパネル)、SAWフィルタ(弾性表面波フィルタ)等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置、などに好適に使用することができ、後述する本発明の電子回路装置に好適に使用することができる。本発明のレジストパターンの製造方法は、ラインアンドスペース等の孤立のレジスト抜けパターンの形成に特に好適であり、以下の本発明の電子回路装置及び電子回路装置の製造方法に特に好適に用いることができる。

【0114】(電子回路装置及び電子回路装置の製造方法) 本発明の電子回路装置は、本発明の前記レジストパターンを用いて形成されたパターンを有してなること以外には、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択した公知の部材等を有してなる。本発明の電子回路装置の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、磁気ヘッド、高電子移動度トランジスタデバイス(HEMT)、プラズマディスプレイ、フラッシュメモリ、DRAM、FRAM等の各種半導体装置、などが挙げられ、これらの中でも、磁気ヘッド、高電子移動度トランジスタデバイス(HEMT)、プラズマディスプレイ等が好適に挙げられる。本発明の電子回路装置は、以下に説明する本発明の電子回路装置の製造方法により好適に製造することができる。

【0115】本発明の電子回路装置の製造方法は、レジ

ストパターン形成工程と、パターニング工程とを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程とを含む。

【0116】—レジストパターン形成工程—

前記レジストパターン形成工程は、前記レジストパターンの製造方法により下地層上にレジストパターンを形成する工程である。なお、前記レジストパターンを形成する下地層としては、各種電子回路装置における各種部材の表面層が挙げられ、例えば、シリコンウエハ等の半導体装置の基板乃至その表面層が好適に挙げられる。

【0117】前記電子回路装置として、例えば高電子移動度トランジスタデバイス（HEMT）用のT型ゲート電極等を製造する場合には、前記レジストパターン形成工程において、例えば、前記ポジ型レジスト組成物によるレジスト膜を少なくとも2層形成し、2層構造の場合には上層に大き目の開口部を形成した後に下層に該開口部よりも小さい開口部を形成すればよく、3層構造の場合には中層に大き目の開口部を形成した後に下層に該開口部よりも小さい開口部を形成すればよい。なお、このとき、該レジスト膜には本発明の前記ポジ型レジスト組成物を使用することができるが、特に、前記レジスト膜が2層構造の場合には上層に本発明の前記ポジ型レジスト組成物を好適に使用することができる。

【0118】—パターニング工程—

前記パターニング工程は、前記レジストパターン形成工程により形成したレジストパターンをマスクとして用いてエッチングを行うことにより前記下地層をパターニングする工程である。前記エッチングの方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、酸素プラズマによるドライエッチングが好適に挙げられる。該エッチングの条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0119】本発明の電子回路装置の製造方法によると、例えば、磁気ディスク、高電子移動度トランジスタデバイス（HEMT）、プラズマディスプレイ、フラッシュメモリ、DRAM、FRAM等の各種半導体装置、などを初めとする各種電子回路装置を効率的に製造することができる。

【0120】

【実施例】以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0121】＜合成例1＞攪拌棒、温度計、滴下ロート、還流管及び窒素導入管を装着し、内部を窒素フローした1000ml四つ口フラスコに、エタノール100ml、2-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランと1-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランとの7：3混合物119g、及びテトラエトキシシラン18

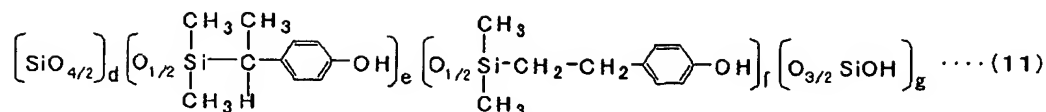
7.2gを仕込んだ。これに、前記滴下ロートからエタノール25mlとイオン交換水65gとの混合液をゆっくり滴下した。該滴下は、34℃を超えないようにフラスコを水浴で冷やしながらいった。滴下終了後、60℃で1時間攪拌反応した。前記滴下ロートを長いガラス管状の窒素導入管に変えて液中に差し込み、窒素をバブリングしてエタノールを留去しながら、60℃で20時間攪拌反応させた。こうして得た反応液に4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）300mlを加え室温まで冷却した。この反応液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターにて残存エタノールを4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）と共に留去して、4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）濃縮液を得た。

【0122】次に、攪拌棒、温度計、長いガラス管状の窒素導入管、水分定量受器及び還流管を装着した1000ml四つ口フラスコ中に、前記4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）濃縮液を入れ、さらに4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）を追加した。この中へ、室温で2-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランと1-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランとの7：3混合物60gを加え、次にピリジン21gを加えた。これを室温で1.5時間攪拌した。得られた反応液にイオン交換水を加え、攪拌・静置し、水層を除去した。水洗は繰り返して4回行った。

【0123】有機層を前記フラスコに移し、この中へ6N塩酸100mlを加え、70℃で8時間攪拌反応させた。反応液を静置後、水層を除去し、イオン交換水を加え、攪拌・静置し、水層を除去した。水洗は繰り返して4回行った。有機層をろ過後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。残留物をエタノール500mlに溶かし、攪拌しながら、この中へn-ヘキサン1500mlを加えた。15分間攪拌した後、静置し、上澄み液をデカンテーションで除いた。沈殿液をエタノール500mlに溶かし、攪拌しながら、この中へn-ヘキサン1500mlを加えた。沈殿液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。残留物にアセトンを加えて溶かし、再びロータリーエバポレーターで溶媒を留去して、下記式（11）で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体250gを得た。該合成例1のアルカリ可溶性シロキサン重合体は、重量平均分子量（Mw）がポリスチレン換算で6600であり、分子量分散度（Mw/Mn）が1.38であり、各ユニットのモル比は、 ^{29}Si -NMR及び ^1H -NMRより分析した結果、 $d=0.48$ 、 $e=0.11$ 、 $f=0.25$ 、 $g=0.16$ であった。

【0124】

【化40】



【0125】＜合成例2＞攪拌棒、温度計、滴下ロート、還流管及び窒素導入管を装着し、内部を窒素フローした1000ml四つ口フラスコに、2-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランと1-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランとの7：3混合物119g、4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）417g、アセトン206g、イオン交換水520g及び濃塩酸52mlを仕込んだ。これを60℃に昇温し、滴下ロートからテトラエトキシシラン187.2gを30分で滴下し、滴下終了後、60℃で5.5時間攪拌反応した。反応液を室温に戻し、ろ過後、4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）1000ml及びイオン交換水を加え、攪拌・静置し、水層を除去した。水洗は繰り返して3回行った。有機層を液相分離ろ紙でろ過して回収した。

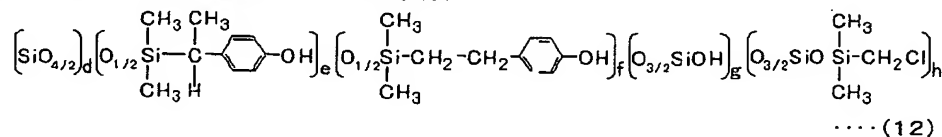
【0126】次に、攪拌棒、温度計、長いガラス管状の窒素導入管、水分定量受器及び還流管を装着した1000ml四つ口フラスコ中へ、前記有機層を入れた。90℃に昇温し、窒素導入管から液中に窒素をバブリングしながら、水を4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）と共沸させて留去して脱水を行った。放冷後、滴下ロートを装着して水分定量受器を外し、室温で、この中へ2-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランと1-〔4-（tert-ブトキシ）フェニル〕エチルジメチルクロロシランとの7：3混合物60gを加え、ピリジン21gを加え、60℃で2時間攪拌反応させた。更にクロロメチルジメチルクロロシラン36gを加え、ピリジン19gを加え、これを60℃で1.5時間、室温で13時間攪拌した。イオン交換

水を加え、攪拌・静置し、水層を除去した。水洗は繰り返して4回行った。有機層を回収し、ロータリーエバポレーターにかけて脱水と溶媒留去とを行い、残留物を得た。

【0127】得られた残留物を4-メチル-2-ヘプタノン（MIBK）500gに溶かしてフラスコに移し、この中へ6N塩酸62mlを加え、70℃で8時間攪拌反応させた。反応液を静置後、水層を除去し、イオン交換水を加え、攪拌・静置し、水層を除去した。水洗は繰り返して5回行った。有機層をろ過後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。この残留物をエタノール100mlに溶かし、この溶液をn-ヘキサン2500ml中に攪拌しながら加えた。10分間攪拌した後、静置し、上澄み液をデカンテーションで除いた。沈殿液をエタノール100mlに溶かし、n-ヘキサン2500ml中に攪拌しながら加えた。沈殿液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去した。残留物にアセトンを加えて溶かし、再びロータリーエバポレーターで溶媒を留去して、下記式（12）で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体134gを得た。該合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体は、重量平均分子量（Mw）がポリスチレン換算で7500であり、分子量分散度（Mw/Mn）が1.42であり、各ユニットのモル比は、 ^{29}Si -NMR及び ^1H -NMRより分析した結果、 $d=0.52$ 、 $e=0.11$ 、 $f=0.25$ 、 $g=0.08$ 、 $h=0.04$ であった。

【0128】

【化41】



【0129】＜合成例3＞前記合成例1と同様の方法により、前記式（11）で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体を得た。該合成例3のアルカリ可溶性シロキサン重合体は、重量平均分子量（Mw）がポリスチレン換算で4000であり、分子量分散度（Mw/Mn）が1.23であり、各ユニットのモル比は、 ^{29}Si -NMR及び ^1H -NMRより分析した結果、 $d=0.46$ 、 $e=0.12$ 、 $f=0.28$ 、 $g=0.14$ であった。

【0130】＜合成例4＞前記合成例1と同様の方法により、前記式（11）で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体を得た。該合成例4のアルカリ可溶性シロキ

サン重合体は、重量平均分子量（Mw）がポリスチレン換算で6400であり、分子量分散度（Mw/Mn）が1.30であり、各ユニットのモル比は、 ^{29}Si -NMR及び ^1H -NMRより分析した結果、 $d=0.49$ 、 $e=0.10$ 、 $f=0.22$ 、 $g=0.19$ であった。

【0131】＜合成例5＞前記合成例2と同様の方法により、前記式（12）で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体を得た。該合成例5のアルカリ可溶性シロキサン重合体は、重量平均分子量（Mw）がポリスチレン換算で10500であり、分子量分散度（Mw/Mn）が2.22であり、各ユニットのモル比は、 ^{29}Si -

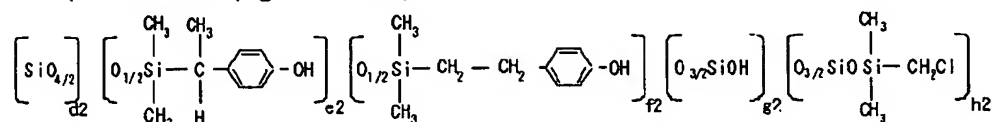
NMR及び ^1H -NMRより分析した結果、 $d=0.55$ 、 $e=0.10$ 、 $f=0.24$ 、 $g=0.09$ 、 $h=0.02$ であった。

【0132】<合成例6>前記合成例2と同様の方法により、前記式(12)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体を得た。該合成例6のアルカリ可溶性シロキサン重合体は、重量平均分子量(Mw)がポリスチレン換算で9000であり、分子量分散度(Mw/Mn)が1.77であり、各ユニットのモル比は、 ^{29}Si -NMR及び ^1H -NMRより分析した結果、 $d=0.59$ 、 $e=0.10$ 、 $f=0.23$ 、 $g=0.04$ 、 $h=$

0.03であった。

【0133】<合成例7>合成例2と同様の方法により、下記式(27)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体を112g得た。該合成例8のアルカリ可溶性シロキサン重合体の分子量は、ポリスチレン換算で7300であり、分散度は1.39であり、各ユニットのモル比は、 ^{29}Si -NMRより分析した結果、 $d2=0.55$ 、 $(e2+f2+h2)=0.33$ 、 $g2=0.12$ であった。

【化42】



... (27)

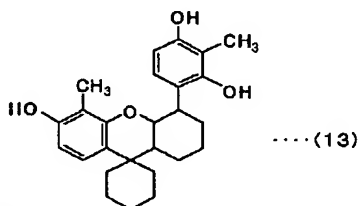
【0134】(実施例1) i線レジスト(住友化学工業(株)製、スミレジストPFI-38A9):エポキシ樹脂(住友化学工業(株)製、スミエポキシ ESCN-195XL7):2-ヘプタノン=5:1:1の混合溶液を作製し、これを0.2 μm フィルターで濾過し、下地液とした。この下地液をシリコン基板上に2000rpmでスピコートした後、ホットプレート上で270℃、2時間焼成し、厚みが1.45 μm の下地層を前記シリコン基板上に形成した。

【0135】前記合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体、下記感光性化合物1、下記感光性化合物2、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトンを、100:30:30:475.7:4.3の質量比で混合した溶液を調製し、ポジ型レジスト組成物とした(ポジ型レジスト組成物1)。なお、ポジ型レジスト組成物1は、スピコート前に0.2 μm フィルターを用いて濾過してから使用した。

【0136】なお、前記感光性化合物1は、下記式(13)で表されるフェノール化合物1モルに1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドを2モル縮合させた生成物であり、前記感光性化合物2は、下記式(14)で表されるフェノール化合物1モルに1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドを1.8モル縮合させた生成物である。

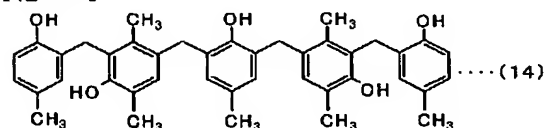
【0137】

【化43】



【0138】

【化44】



【0139】このポジ型レジスト組成物1を、前記下地層上にスピコートした後、90℃で1分間加熱し、該下地層上に0.55 μm のポジ型レジスト組成物1によるレジスト膜を形成した。これにステッパー(ニコン(株)製、NSR2005i9C、NA=0.57、sigma=0.60)を用い、365nmの光をラインアンドスペースパターンを通して照射し、前記レジスト膜に対しパターニングを行った。

【0140】前記レジスト膜が形成された前記シリコン基板を110℃で60秒加熱し、23℃まで冷却した後、テトラメチルアンモウムヒドロキシド2.38質量%水溶液で1分間バドル現像した後、水で15秒間リンスすることにより、所望のラインアンドスペースパターンを形成するレジストパターンを得た。得られたレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察した。0.8 μm のラインアンドスペースのライン部とスペース部との前記下地層上での幅が等幅となる照射量(300mJ/cm²)において、スリット部の解像度を評価したところ、0.29 μm まで解像した。

【0141】(実施例2)実施例1において、合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体を合成例3のアルカリ可溶性シロキサン重合体に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、ポジ型レジスト組成物2を得た。このポジ型レジスト組成物2を、実施例1と同様に、下地層上にスピコートした後、90℃で1分間加熱し、該下地層上に0.55 μm のポジ型レジスト組成物2によるレジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、実施例

1と同様に露光〜リンスの操作を行い、ラインアンドスペースパターンを形成するレジストパターンを得た。得られたレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察した。0.8 μ mのラインアンドスペースのライン部とスペース部との前記下地層上での幅が等幅となる照射量(250mJ/cm²)において、スリット部の解像度を評価したところ、0.25 μ mまで解像した。

【0142】(実施例3)実施例1において、合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体を合成例4のアルカリ可溶性シロキサン重合体に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、ポジ型レジスト組成物3を得た。このポジ型レジスト組成物3によるレジスト膜の酸素プラズマエッチング耐性を調べるために、平行平板型のドライエッチング装置を用い、rfパワー100W/cm²、酸素流量50sccm、ガス圧5.0Paの条件で、該レジスト膜の酸素プラズマエッチングを行った。その結果、ポジ型レジスト組成物3によるレジスト膜の110℃で60秒焼成後のエッチング速度は、0Å/minであった。これに対して、同エッチング条件でのノボラック系のi線レジスト(住友化学工業(株)製、スミレジストPFI-38A9)によるレジスト膜の270℃で2時間焼成後のエッチング速度は、2050Å/minであり、ポジ型レジスト組成物3が十分な酸素プラズマ耐性を有することが判った。

【0143】(実施例4)実施例1において、合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体を合成例1のアルカリ可溶性シロキサン重合体に変更した以外は、実施例1と同様の方法で、ポジ型レジスト組成物4を得た。このポジ型レジスト組成物4の保存安定性を調べるため、溶液中の粒子数の経時変化を測定した。ポジ型レジスト組成物4の溶液を調製した後、1日放置し、0.2 μ mフィルターでろ過した直後の値を初期値とした。5℃で20日保存した後の該溶液中における0.3 μ m以上の粒子数は、初期値149個/mlに対して157個/mlであり、23℃で20日保存した後の該溶液中における0.3 μ m以上の粒子数は、初期値137個/mlに対して127個/mlであり、40℃で10日保存した後の該溶液中における0.3 μ m以上の粒子数は、初期値125個/mlに対して129個/mlであり、該溶液中の粒子数はほとんど変化しないことが判った。

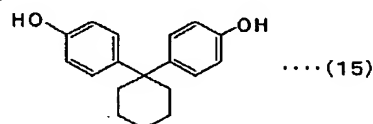
【0144】なお、比較実験として特公平5-58446号公報に記載のSi含有ポジ型レジスト組成物の保存安定性を調べるため、その溶液を調製した後、1日放置し、0.2 μ mフィルターでろ過した直後の値を初期値とした。5℃で20日保存した後の該溶液中における0.3 μ m以上の粒子数は、初期値150個/mlに対して362個/mlであり、23℃で20日保存した後の該溶液中における0.3 μ m以上の粒子数は、初期値146個/mlに対して4875個/mlであり、該溶液中の粒子数はかなり変動していることが判った。な

お、40℃で10日保存した後では該溶液はゲル化した。

【0145】(実施例5)前記合成例5のアルカリ可溶性シロキサン重合体、下記感光性化合物3、下記式(15)で表されるフェノール化合物、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトンを、100:50:5:460.8:4.2の質量比で混合した溶液を作製し、ポジ型レジスト組成物とした(ポジ型レジスト組成物5)。なお、ポジ型レジスト組成物5は、スピンコート前に0.2 μ mフィルターを用いてろ過してから使用した。

【0146】

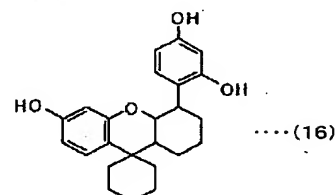
【化45】



なお、前記感光性化合物3は、下記式(16)で表されるフェノール化合物1モルに1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドを3モル縮合させた生成物である。

【0147】

【化46】



【0148】このポジ型レジスト組成物5を、前記下地層上にスピンコートした後、90℃で1分間加熱し、該下地層上に0.55 μ mのポジ型レジスト組成物5によるレジスト膜を形成した。これに実施例1と同様の露光〜リンスの操作を行い、ラインアンドスペースパターンを形成するレジストパターンを得た。

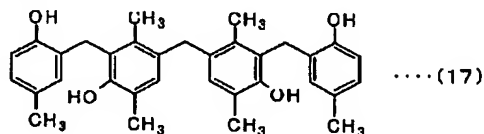
【0149】得られたレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察した。0.8 μ mのラインアンドスペースのライン部とスペース部との前記下地層上での幅が等幅となる照射量(425mJ/cm²)において、スリット部の解像度を評価したところ、0.30 μ mまで解像した。

【0150】(実施例6)前記合成例5のアルカリ可溶性シロキサン重合体、前記感光性化合物3、下記感光性化合物4、前記式(15)で表されるフェノール化合物、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトンを、100:23.1:26.9:1.5:450.4:4.1の質量比で混合した溶液を作製し、ポジ型レジスト組成物とした(ポジ型レジスト組成物6)。なお、ポジ型レジスト組成物6は、スピンコート前に0.2 μ mフィルターを用いてろ過してから使用した。なお、前記感光性化

合物4は、下記式(17)で表されるフェノール化合物1モルに1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドを2モル縮合させた生成物である。

【0151】

【化47】



【0152】このポジ型レジスト組成物6を、前記下地層上にスピコートした後、90℃で1分間加熱し、該下地層上に0.55μmのポジ型レジスト組成物層6によるレジスト膜を形成した。これに実施例1と同様の露光〜リンソの操作を行い、ラインアンドスペースパターンを形成するレジストパターンを得た。

【0153】得られたレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察した。0.8μmのラインアンドスペースのライン部とスペース部との前記下地層上での幅が等幅となる照射量(450mJ/cm²)において、スリット部の解像度を評価したところ、0.25μmまで解像した。

【0154】(実施例7)前記合成例6のアルカリ可溶性シロキサン重合体、前記感光性化合物1、前記感光性化合物4、前記式(16)で表されるフェノール化合物、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトンを、100:23.1:26.9:1.5:450.4:4.1の質量比で混合した溶液を作製し、ポジ型レジスト組成物7とした(ポジ型レジスト組成物7)。なお、ポジ型レジスト組成物7は、スピコート前に0.2μmフィルターを用いて濾過してから使用した。このポジ型レジスト組成物7を、前記下地層上にスピコートした後、90℃で1分間加熱し、該下地層上に0.55μmのポジ型レジスト組成物7によるレジスト膜を形成した。これに実施例1と同様の露光〜リンソの操作を行い、ラインアンドスペースパターンを形成するレジストパターンを得た。

【0155】得られたレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察した。0.8μmのラインアンドスペースのライン部とスペース部との前記下地層上での幅が等幅となる照射量(500mJ/cm²)において、スリット部の解像度を評価したところ、0.27μmまで解像した。

【0156】(実施例8)前記ポジ型レジスト組成物3の調製直後と保存(23℃で6ヵ月保存)後におけるレジスト特性を比較した結果、保存(23℃で6ヵ月保

存)後でも調製直後と同様の感度、解像性を示した。なお、比較実験として市販のポジ型レジスト組成物(富士写真フイルムオーリン社製、FH-SP)の調製直後と保存(23℃で6ヵ月保存)後におけるレジスト特性を比較した結果、保存(23℃で6ヵ月保存)後では調製直後に比べて感度、解像性が劣化した。

【0157】ここで、前記ポジ型レジスト組成物1〜7それぞれの厚みが1μmの塗膜のi線透過率T(%)を、前記数式を用いて以下の方法により算出した。まず、前記合成例1〜6において合成したアルカリ可溶性シロキサン重合体1〜6及び前記式(15)で表されるフェノール化合物の、i線透過率は100%であった。前記数式中、AとTとの関係式において、「T」は、アルカリ可溶性シロキサン重合体100質量部、前記式(15)で表されるフェノール化合物1.5質量部、及び感光性化合物50質量部の2-ヘプタノン溶液(固形分25%)をガラス基板上にスピコートして作製した厚み0.55μmの塗膜のi線透過率(%)を意味する。この塗膜のi線透過率(%)は、上記ガラス基板と同様のガラス基板を対照として分光光度計(日立(株)製、U-3500)を用いて測定した実測値である。この実測値「T」から、前記AとTとの関係式により、各感光性化合物を厚み1μmに塗布した場合における塗膜の吸光度「A」を算出した。その結果を表1に示した。

【0158】

【表1】

	T (%)	A
感光性化合物1	51.4	1.59
感光性化合物2	60.4	1.21
感光性化合物3	40.0	2.19
感光性化合物4	55.2	1.42

【0159】次に、実施例1〜7で調製したポジ型レジスト組成物1〜7の厚みが1μmの塗膜のi線吸光度「A'」を、前記数式中、AとA'との関係式において、先に算出しておいた各感光性化合物1〜4の吸光度「A」の値、及びポジ型レジスト組成物中の全固形分に対する当該感光性化合物の重量比「W」に基づいて算出した。この吸光度「A'」に基づいて、前記数式中、A'とT'との関係式から、ポジ型レジスト組成物による厚みが1μmの塗膜のi線透過率「T'」(%)を算出した。その結果を表2に示した。

【0160】

【表2】

	感光性化合物				T' (%)
	第1成分	W	第2成分	W	
実施例1～4	感光性化合物1	0.188	感光性化合物2	0.188	29.8
実施例5	感光性化合物3	0.323	—	—	19.6
実施例6	感光性化合物3	0.153	感光性化合物4	0.178	26.0
実施例7	感光性化合物1	0.153	感光性化合物4	0.178	31.9

【0161】(実施例9)前記合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体(全ケイ素原子に占めるSi-OHとなっているケイ素原子の割合が8%)と、感光性化合物5と、2-ヘプタノンと、 γ -ブチロラクトンと、界面活性剤[ポリエチレングリコールベンジルエーテル(商品名:BA-1、青木油脂工業(株)製;HLB=5.8)]とを、質量比(前記合成例7のアルカリ可溶性シロキサン重合体:感光性化合物5:2-ヘプタノン: γ -ブチロラクトン:界面活性剤[ポリエチレングリコールベンジルエーテル(商品名:BA-1、青木油脂工業(株)製;HLB=5.8)])で100:60:475.7:4.3:1の質量比で混合した溶液からなるポジ型レジスト組成物8を調製した。なお、このポジ型レジスト組成物8は、スピコート前に0.2 μ mフィルターを用いて濾過し、使用した。

【0162】なお、前記感光性化合物5としては、前記式(13)で表されるフェノール化合物1モルに対して1,2- α -5-酸を2モル用いた縮合生成物と、前記式(14)で表されるフェノール化合物1モルに対して1,2- α -5-酸を1.8モル用いた縮合生成物を等量混合したものを用いた。

【0163】まず、i線レジスト(商品名:スミレジストPFI-38A9;住友化学工業(株)製):エポキシ樹脂(商品名:スミエポキシEPCN-195XL7;住友化学工業(株)製):2-ヘプタノン=5:1:1の質量比で混合した溶液を調製し、これを0.2 μ mで濾過し、下地層形成用塗布液とした。この下地層形成用塗布液をシリコン基板上に2000rpmでスピコートした後、ホットプレート上で270℃、2時間焼成し、厚みが1.45 μ mの下地層を前記シリコン基板上に形成した。

【0164】次に、前記ポジ型レジスト組成物8を、前記下地層上に、スピコートした後、90℃、1分間加熱することにより、厚みが0.55 μ mのレジスト膜を形成した。

【0165】次に、該レジスト膜にステッパー(NSR2005i9C;ニコン製、NA=0.57, sigma=0.40)を用いて365nmの光をホールパターンのホール径400nm、デューティ比=1:2、ハーフトーンシフト部の透過率が6%のハーフトーンマスクを通して600mJ/cm²照射した。

【0166】前記該レジスト膜が形成された前記シリコ

ン基板を110℃で60秒間加熱し、23℃まで冷却した後、テトラメチルアンモウムハイドロキシド2.38%水溶液で1分間パドル現像した後、水で15秒間リンスすることにより、前記ホールパターンを形成するレジストパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。なお、前記界面活性剤であるポリエチレングリコールベンジルエーテルを添加した場合は、後述の比較実験1のようにこれを添加しない場合に比べてサイドローブの発生が抑制されていた。

【0167】(実施例10)実施例9で用いた界面活性剤を、ソルビタントリオレエート(商品名:SPAN85、関東化学(株)製;HLB=2.1)に変更した以外は、実施例9と同様にしてホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。前記界面活性剤であるソルビタントリオレエートを添加した場合は、前記比較実験1の場合に比べてサイドローブの発生が抑制されていた。

【0168】(実施例11)実施例9の界面活性剤を、ソルビタンモノステアリレート(商品名:SP-S10、花王(株)製;HLB=4.7)に変更した以外は、実施例9と同様な操作を行い、ホールパターンを形成した。得られたレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。前記界面活性剤であるソルビタンモノステアリレートを添加した場合は、前記比較実験1の場合に比べてサイドローブの発生が抑制されていた。

【0169】(実施例12)実施例9の界面活性剤を、ポリカルボン酸系界面活性剤のデモールEP(花王(株)製)に変更した以外は、実施例9と同様な操作を行い、ホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。前記ポリカルボン酸系界面活性剤のデモールEPの添加を添加した場合は、比較実験1の場合に比べてサイドロ

ープの発生が抑制されていた。

【0170】(比較実験1) 実施例9における界面活性剤を添加しない以外は、実施例9と同様にしてホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。

【0171】(実施例13) 実施例9における合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体(全ケイ素原子に占めるSi-OHとなっているケイ素原子の割合が8%)を、合成例7のアルカリ可溶性シロキサン重合体(同割合が12%)に変更した以外は、実施例9と同様にしてホールパターンを形成した。形成したパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。前記界面活性剤であるポリエチレングリコールベンジルエーテルを添加した場合は、比較実験2に比べてサイドローブの発生が抑制されていた。

【0172】(実施例14) 実施例10における合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体(全ケイ素原子に占めるSi-OHとなっているケイ素原子の割合が8%)を、合成例7のアルカリ可溶性シロキサン重合体(同割合が12%)に変更した以外は、実施例10と同様にしてホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。前記界面活性剤であるポリエチレングリコールベンジルエーテルを添加した場合は、比較実験2に比べてサイドローブの発生が抑制されていた。

【0173】(実施例15) 実施例11における合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体(全ケイ素原子に占めるSi-OHとなっているケイ素原子の割合が8%)を、合成例7のアルカリ可溶性シロキサン重合体

(同割合が12%)に変更した以外は、実施例11と同様にしてホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜の厚みで除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。前記界面活性剤であるソルビタンモノステアレート添加した場合は、前記比較実験2の場合に比べてサイドローブの発生が抑制されていた。

【0174】(比較実験2) 実施例13において、界面活性剤を添加しなかった以外は、実施例13と同様にしてホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜で除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。

【0175】(実施例16) 実施例9における合成例2のアルカリ可溶性シロキサン重合体(全ケイ素原子に占めるSi-OHとなっているケイ素原子の割合が8%)を、合成例4のアルカリ可溶性シロキサン重合体(同割合が19%)に変更し、及び露光量を400mJ/cm²に変更した以外は、実施例9と同様にしてホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜で除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。前記界面活性剤であるポリエチレングリコールベンジルエーテルを添加した場合は、比較実験3に比べてサイドローブの発生が抑制されていた。

【0176】(比較実験3) 実施例16において界面活性剤を添加しなかった以外は、実施例16と同様にしてホールパターンを形成した。形成したレジストパターンの断面を電子顕微鏡で観察し、サイドローブ部の最深部の膜厚をポジ型レジスト組成物によるレジスト膜で除した膜厚比を求め、表3に記載の値を得た。

【0177】

【表3】

	樹脂	界面活性剤	膜厚比*
実施例9	合成例2	エチレングリコールモノベンジルアル コールエーテル	0.80
実施例10	合成例2	ソルビタントリオレエート	0.78
実施例11	合成例2	ソルビタンモノステアレート	0.82
実施例12	合成例2	デモールEP	0.92
比較実験1	合成例2	無添加	0.70
実施例13	合成例7	エチレングリコールモノベンジルアル コールエーテル	0.88
実施例14	合成例7	ソルビタントリオレエート	0.89
実施例15	合成例7	ソルビタンモノステアレート	0.86
比較実験2	合成例7	無添加	0.70
実施例16	合成例4	エチレングリコールモノベンジルアル コールエーテル	0.73
比較実験3	合成例4	無添加	0.68

* 膜厚比=サイドローブ部の最深部の膜厚を感光性組成物層の膜厚で除した値

【0178】表3の結果から、特定の界面活性剤を添加した実施例9～16の各ポジ型レジスト組成物の場合、

該特定の界面活性剤を添加する前の比較実験1～3の各ポジ型レジスト組成物の場合に比し、サイドローブ部に

における膜厚比が大きくなっており、サイドローブの発生が効果的に抑制されたことが明らかである。

【0179】(実施例17) 図1及び図2は、2層レジスト法における上層に本発明のポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンを形成した実施例を説明するための工程図であり、ラインアンドスペース(L/S)パターンにおけるライン部と直交方向に沿って切った断面図である。

【0180】図1(A)に示すように、下地としてシリコン基板1を用意し、シリコン基板1上に、図1(B)に示すように、第1レジスト層3(即ち、遠紫外光に感応するポジ型レジスト層、日本ゼオン(株)製のZEP7000Bを用いて形成)を、回転塗布法により形成した。次に、これをホットプレート上で180℃で90秒間加熱した。この熱処理後の第1レジスト層3の厚みは約550nmであった。なお、シリコン基板1と第1レジスト層3との密着性を高めるために第1レジスト層3を形成する前にシリコン基板1の表面を疎水性にする前処理を行ってもよく、この実施例ではこの前処理を行った。具体的には、第1レジスト層3を形成する前にシリコン基板1を、ホットプレート上で200℃で100秒間加熱した後、ヘキサメチルジシラザンの蒸気に100℃に加熱しながら30秒間さらすことにより前記前処理を行った。

【0181】次に、図1(C)に示すように、第1レジスト層3上に、第2レジスト層5(即ち、紫外線(i線)に感応する本発明の前記ポジ型レジスト組成物による層)を形成した。次に、これをホットプレート上で90℃で90秒間加熱した。この加熱処理後の第2レジスト層5の厚みは約1500nmであった。なお、第2レジスト層5に対する加熱処理の際、第1レジスト層3と第2レジスト層5との界面には、図1(D)に示すように、両レジストの相互熱拡散に起因する混合層(インターレイヤー)7が生成した。この混合層7の厚みは、その測定が困難なため明確ではないが数10nm程度と推定された。

【0182】次に、第2レジスト層5に対し、i線を用いてラインアンドスペース(L/S)パターンを形成するためにフォトリソマスクを用いて選択的に露光を行った。具体的には、図2(E)に示すように、所望のラインアンドスペース(L/S)パターンに対応するパターンを有したフォトリソマスク9(遮光部9aを有する)を介して、高圧水銀ランプによるi線(波長365nm)を照射して露光を行った。

【0183】露光後、この対象物をホットプレート上で110℃、90秒間加熱処理し、いわゆる露光後ベーク(Post Exposure Bake)を行い、ホットプレート上で室温まで戻した。次に、この対象物に対し、現像液(東京応化工業(株)製、NMD-3(2.38質量%))を用いてパドル方式による現像処理を行い、次いで純水に

よりリンスを行った。その後、水を蒸発させるためにこの対象物を、ホットプレート上で120℃、90秒間加熱した。以上により、第2レジスト層5のパターニングが終了し、図2(F)に示すように、第2レジスト層5における、i線による露光部5aが除去されたパターン5xが形成された。

【0184】ここで、酸素プラズマエッチング処理を行ったところ、第2レジスト層5によるパターン5xは、酸素プラズマエッチング耐性に優れることからエッチングされず、混合層7及び第2レジスト層5がエッチングされて、第2レジスト層5によるパターン5xが混合層7及び第2レジスト層5にも転写され、パターン5xと同じ形状の積層パターン10aが形成された。

【0185】(実施例18) ここでは、図3に示すような磁気ヘッド(MR型ヘッド)における端子12にMR素子部11を以下のようにして作製した。即ち、図4(a)に示すように、支持材21の上にアルミナ層22を設け、その上にNiFeによる下部シールド層23とアルミナによる下部ギャップ層24とを順次形成し、更に下部ギャップ層24上にMRパターン25を備えた基板の表面に、第1レジスト層26を形成する。次に、この第1レジスト層26を形成した基板を被処理基板として、図4(b)に示すように、その全面に単色光27を照射して表層を改質し、後にその上に形成する第2レジスト層との混合(ミキシング)を防ぐようにした。こうして表層を改質した第1レジスト層26の上に、図4(c)に示すように、第2レジスト層29を形成した後、所望のマスクパターンを有するフォトリソマスクを用いてi線30を照射して選択的に露光を行った。なお、図4(c)においては、この露光による露光部31及び32が存在している。露光後にベークを行い、現像処理を行った。

【0186】すると、図5(d)に示すように、第1レジスト層26によるパターン26'が第2レジスト層29によるパターン29'の下に食い込んだ形状のレジストパターンが形成された。なお、図5(e)のように、MR素子25上のレジストパターン下部を中空としてもよい。次に、以上のようにして2層レジストパターンを形成した基板表面に、図5(f)に示すように、端子形成材料33を製膜した。その後、現像液を用いて前記2層レジストパターンを溶解し、剥離除去(リフトオフ)して、図5(g)に示すように、前記2層レジストパターンが形成されていなかった部分に、端子形成材料33によるパターンを形成した。なお、図5(g)における、MRパターン25が図3におけるMR素子部11に相当し、端子形成材料33によるパターンが図3における端子12に相当する。

【0187】ここで、次に、図6及び図7を参照しながら中空リフトオフプロセスについて説明する。図6は、MR素子41に接続する端子42を、第1レジスト層4

3と第2レジスト層44との2層レジストを利用して形成した状態を示す平面図である。第1レジスト層43は、第2レジスト層44の下部に食い込んだ形で形成されており、その外周の輪郭が破線で示されている。MR素子41の部分(図6(上側)の円Aで示された部分)を拡大したのが図6(下側)であり、ここでも第2レジスト層44下の第1レジスト層43はその外周の輪郭が破線で示されており、MR素子41の上方には、第2レジスト層44のみが存在し、この部分が中空構造になっている。図7の断面図に示すように、図7(上側)は、図6(下側)の50-50線断面図であり、MR素子41と第2レジスト層44との間には中空部分が形成されている。図7(下側)は、図6(下側)の50'-50'線断面図であり、ここに示されるように、基板40上に形成した第1レジスト層43上に第2レジスト層44が形成されている。図7(上側)及び図7(下側)において、第2レジスト層44上にある端子形成材料による膜(42)は、後のリフトオフ処理により、第1レジスト層43及び第2レジスト層44による2層レジストと共に除去される。

【0188】また、ここで、磁気ヘッド(MRヘッド)用のMR素子をリフトオフプロセスにより作製した例について説明する。図8(a)に示すように、支持材61上にアルミナ層62を設け、その上にNiFeによる下部シールド層63とアルミナによる下部ギャップ層64とを順次形成し、下部ギャップ層64上にMR素子を形成するためのMR膜65を備えた基板を用意した。次に、該基板の表面におけるMR膜65をパターニングして、図8(b)に示すように、MR素子66を形成した。続いて、図8(c)に示すように、前記基板の下部ギャップ層64上に、マスクパターン67を利用して端子68を形成した。そしてリフトオフにより、図8(d)に示すように、マスクパターン67を除去した。その後、図8(e)に示すように、イオンミリングにより、下部シールド層63及び下部ギャップ層64のパターニングを行って下部シールド63'と下部ギャップ64'とを形成した。一方、図9(a)に示すように、前記基板にパターニングを行って下部シールド63'と下部ギャップ64'とを形成し、図9(b)に示すように、MR素子66の形成とリフトオフによる端子68の形成とを行った後、図9(c)に示すように、下部シールド63'と下部ギャップ64'とのパターニングを更に行って、最終的な形状の下部シールド63''と下部ギャップ64''とを形成してもよい。

【0189】次に、ここで、磁気ヘッドの他の製造例について図10及び図11を参照して説明する。図10(a)に示すように、支持材(図示せず)上に設けたアルミナ層(図示せず)上に、NiFeによる下部シールド層83、アルミナによる下部ギャップ層84、MR素子を形成するためのMR膜85を、順次形成した基板を

用い、その表面に、第1レジスト層のレジスト材料として、日本マクダーミッド社製のポリメチルグルタルイミドを厚みが0.3 μ mとなるようにしてスピンコートし、180℃で2分間ベーキングして第1レジスト層86を形成した。その後、該基板を表面処理チャンバ内のホットプレート上に移し、波長172nmの光(Xe₂エキシマ光)にて照射距離1mmで20秒間、全面照射処理を行った。次に、この基板を再びコーターカップに戻して回転させながら本発明の前記ポジ型レジスト組成物を滴下し、厚みが2.0nmとなるようにスピンコートし、110℃で2分間ベーキングして、第2レジスト層87を第1レジスト層86上に形成した。続いて、図10(c)に示すように、g線ステッパにて所定のマスクパターンを用いてi線88を照射し、露光後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液を用いて現像した。この際、第1レジスト層86及び第2レジスト層87は、同時に現像され、図10(d)に示すように、2層レジストパターン89が形成された。2層レジストパターン89は、下層が上層よりも1.0 μ m食い込んだ形状であることが光学顕微鏡による観察で確認された。次に、図11(e)に示すように、この2層レジストパターン89をマスクとしてMR膜85をイオンミリングにてパターニングしてMR素子85aを形成後、図11(f)に示すように、端子となる金属膜81をスパッタ形成し、次いで2層レジストパターン89をレジスト剥離剤(富士ハント社製、MS-2001)を用いて剥離し、エタノールで洗浄後、乾燥して端子81を形成した。

【0190】(実施例19)図12は、HEMTのTゲート電極の製造例の工程図であり、図12(a)に示すように、まず、表層部にバッファ・エピタキシャル層、二次電子供給用エピタキシャル層、キャップ・エピタキシャル層が順次形成されたGaAs基板90上に、ネガ型の第1電子ビームレジスト(シプレイ社製、SAL-601)を塗布し、ベークした。その後、ゲート長が0.1 μ mで厚みが1 μ mの孤立ライン形状のレジストパターン91を形成するために電子ビームによる露光を行った。露光後、ネガ型の第1電子ビームレジストを現像し、水洗し、乾燥させることにより、ゲート長が0.1 μ mで厚みが1 μ mの孤立ライン形状のレジストパターン91を形成した。次に、図12(b)に示すように、レジストパターン91のぬれ性を制御する目的で、酸素プラズマ(例えば、電力100W、処理時間30秒、酸素流量200sccmの条件)により処理した。次に、図12(c)に示すように、絶縁膜の一種であるスピン・オン・ガラス(SOG)であるOCD(東京応化工業社製)を厚みが0.5 μ mとなるようにGaAs基板90上に塗布し、110℃で2時間ベークした。以上により絶縁膜92を形成した。この後、O₂アッシャーにより孤立ライン形状のレジストパターン91

を除去することにより、絶縁膜92の断面がテーパ形状をした開口部92a(テーパ角度=60度)を形成した。次に、図12(d)に示すように、GaAs基板90の全面に下部ゲート電極用の第1金属配線層93として、TiWを厚みが0.1 μ mとなるようにスパッタ法にて堆積させた。第1金属配線層93上に、本発明のポジ型レジスト組成物を厚みが0.6 μ mとなるように塗布し、バークングしてレジスト層94を形成した。この後、開口部92aよりも大きな開口を有し断面形状が逆テーパ形状である開口部94aを形成するために露光を行い、レジスト層94を現像し、水洗し、乾燥させ、ゲート長が0.5 μ mである開口部94aを形成した。その後、GaAs基板90の全面に、上部ゲート電極用の第2金属配線層95としてTi、Alをこの順に厚みが0.5 μ mとなるように蒸着法により堆積させた。図12(e)に示すように、開口部92aに形成されている第2金属配線層95部分を残し、不要な第2金属配線層95及びその下のレジスト層94を有機溶剤を用いてリフトオフさせた。次に、図12(f)に示すように、残した第2金属配線層95部分をマスクとしてRIEにより、第2金属配線層95部分の下側に形成されている第1金属配線層93を残し、不要な第1金属配線層93を除去し、更にその下の絶縁膜92をNH₄F液を用いて除去することにより、微細なTゲート電極を製造した。

【0191】(実施例20)ここで、図13を参照しながら、プラズマディスプレイにおける隔壁形成プロセスを説明する。図13(a)~(g)は、隔壁形成プロセスの各工程を示す断面図である。まず、図13(a)に示すように、ガラス基板100上にアドレス電極101を形成した。ガラス基板100は、例えば、厚みが2.8mmのソーダガラスや高歪点ガラスなどが用いられる。アドレス電極101の形成後に、例えば誘電体ガラスからなる下地層102を形成した。なお、以下便宜上、ガラス基板100、アドレス電極101及び下地層102を総称的に基板103と称することがある。次に、図13(b)に示すように、基板103上に感光性被覆層104を形成した。感光性被覆層104として、本発明の前記ポジ型レジスト組成物を用いて厚みを120 μ mとした。次に、図13(c)に示すように、所定のパターン幅及びピッチを有するフォトマスク105を用いてi線を照射し、露光を行った。露光量は、フォトマスク105のパターン幅及びピッチに応じて適正化させた。図13(d)に示すように、露光後に現像を行った。現像液は、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を使用し、約3分間現像後に水洗した。その後、図13(e)に示すように、基板103の上部からプラズマ溶射を行い、感光性被覆層104の溝中に隔壁材料からなる溶射膜107を堆積させた。具体的には、プラズマ溶射トーチ108には冷却ガスポート110が設置されており、プラズマジェット109の溶射と同時に、冷却ガス11

1を基板103へ吹き付けた。なお、冷却ガス111には窒素ガスを用いた。冷却ガス111の作用により、溶射時の熱による感光性被覆層104へのダメージが軽減し、精度のよい隔壁形成が可能となった。また、この溶射工程で、溶射膜107は、感光性被覆層104の溝の内部に主として堆積され、また、感光性被覆層104の表面から上方に盛り上がるように堆積した。しかし、その周囲の感光性被覆層104上には、溶射膜はほとんど堆積(付着)しなかった。次に、図13(f)に示すように、感光性被覆層104の表面から飛び出した溶射膜107の部分を主に研磨によって除去して、感光性被覆層104の溝の内部に堆積した溶射膜107の表面を平坦化した。次に、図13(g)に示すように、基板103を、酸素を含む高温雰囲気中にて焼成することにより、有機物系の感光性樹脂を燃やして二酸化炭素などのガスにして排除し、所定形状の隔壁107を基板103上に形成した。以上により、プラズマディスプレイにおける隔壁を形成した。

【0192】この実施例のプラズマディスプレイパネルにおいては、互いに対向して配置された前面基板150と背面基板151とを備えている。前面基板150上には、表示電極152及び153、誘電体層154、及びMgO誘電体保護層155が、この順に形成されている。また、背面基板151の上には、アドレス電極156及び誘電体層157が形成されており、その上には、更に隔壁158が形成され、隔壁158の側面には、蛍光体層159が塗布されている。前面基板150と背面基板151との間には、放電ガス160が所定の圧力で封入されている。放電ガス160を表示電極152及び153の間で放電させて紫外線を生じさせ、その紫外線を蛍光体層159に照射することによって、カラー表示を含む画像表示が可能になっている。

【0193】(実施例21)

ーフラッシュメモリ及びその製造ー

実施例21は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いた本発明の電子回路装置及びその製造方法の一例である。なお、この実施例21では、以下のレジスト膜26、27、29、32及び34が、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したものである。

【0194】図16における(a)及び(b)は、FLOTOX型又はETOX型と呼ばれるFLOTOX型又はETOX型と呼ばれるFLASH EPROMの上面図(平面図)であり、図17における(a)~(c)、図18における(d)~(f)、図19(g)~(i)は、該FLASH EPROMの製造方法に関する一例を説明するための断面概略図であり、図17~図19における、左図はメモリセル部(第1素子領域)であって、フローティングゲート電極を有するMOSTランジスタの形成される部分のゲート幅方向(図16におけるX方向)の断面(A方向断面)概略図であり、中央図は

前記左図と同部分のメモリセル部であって、前記X方向と直交するゲート長方向(図16におけるY方向)の断面(B方向断面)概略図であり、右図は周辺回路部(第2素子領域)のMOSTランジスタの形成される部分の断面(図16におけるA方向断面)概略図である。

【0195】まず、図17(a)に示すように、p型のSi基板222上の素子分離領域に選択的にSiO₂膜によるフィールド酸化膜223を形成した。その後、メモリセル部(第1素子領域)のMOSTランジスタにおける第1ゲート絶縁膜224aを厚みが100~300Åとなるように熱酸化にてSiO₂膜により形成し、また別の工程で、周辺回路部(第2素子領域)のMOSTランジスタにおける第2ゲート絶縁膜224bを厚みが100~500Åとなるように熱酸化にてSiO₂膜により形成した。なお、第1ゲート絶縁膜224a及び第2ゲート絶縁膜224bを同一厚みにする場合には、同一の工程で同時に酸化膜を形成してもよい。

【0196】次に、前記メモリセル部(図17(a)の左図及び中央図)にn型ディプレッションタイプのチャネルを有するMOSTランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的で前記周辺回路部(図17(a)の右図)をレジスト膜26によりマスクした。そして、フローティングゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、n型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入法により導入し、第1閾値制御層225aを形成した。なお、このときのドーズ量及び不純物の導電型は、ディプレッションタイプにするかアキュミレーションタイプにするかにより適宜選択することができる。

【0197】次に、前記周辺回路部(図17(b)の右図)にn型ディプレッションタイプのチャネルを有するMOSTランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的でメモリセル部(図17(b)の左図及び中央図)をレジスト膜227によりマスクした。そして、ゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、n型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入法により導入し、第2閾値制御層225bを形成した。

【0198】次に、前記メモリセル部(図17(c)の左図及び中央図)のMOSTランジスタのフローティングゲート電極、及び前記周辺回路部(図17(c)の右図)のMOSTランジスタのゲート電極として、厚みが500~2000Åである第1ポリシリコン膜(第1導電体膜)228を全面に形成した。

【0199】その後、図18(d)に示すように、マスクとして形成したレジスト膜229により第1ポリシリコン膜228をパターンニングして前記メモリセル部(図18(d)の左図及び中央図)のMOSTランジスタにおけるフローティングゲート電極228aを形成した。このとき、図18(d)に示すように、X方向は最終的

な寸法幅になるようにパターンニングし、Y方向はパターンニングせずS/D領域層となる領域はレジスト膜229により被覆されたままにした。

【0200】次に、(図18(e)の左図及び中央図)に示すように、レジスト膜229を除去した後、フローティングゲート電極228aを被覆するようにして、SiO₂膜からなるキャパシタ絶縁膜230aを厚みが約200~500Åとなるように熱酸化にて形成した。このとき、前記周辺回路部(図18(e)の右図)の第1ポリシリコン膜228上にもSiO₂膜からなるキャパシタ絶縁膜230bが形成される。なお、ここでは、キャパシタ絶縁膜230a及び230bはSiO₂膜のみで形成されているが、SiO₂膜及びSi₃N₄膜が2~3積層された複合膜で形成されていてもよい。

【0201】次に、図18(e)に示すように、フローティングゲート電極228a及びキャパシタ絶縁膜230aを被覆するようにして、コントロールゲート電極となる第2ポリシリコン膜(第2導電体膜)231を厚みが500~2000Åとなるように形成した。

【0202】次に、図18(f)に示すように、前記メモリセル部(図18(f)の左図及び中央図)をレジスト膜232によりマスクし、前記周辺回路部(図18(f)の右図)の第2ポリシリコン膜231及びキャパシタ絶縁膜230bを順次、エッチングにより除去し、第1ポリシリコン膜228を表出させた。

【0203】次に、図19(g)に示すように、前記メモリセル部(図19(g)の左図及び中央図)の第2ポリシリコン膜231、キャパシタ絶縁膜230a及びX方向だけパターンニングされている第1ポリシリコン膜228aに対し、レジスト膜232をマスクとして、第1ゲート部233aの最終的な寸法となるようにY方向のパターンニングを行い、Y方向に幅約1μmのコントロールゲート電極231a/キャパシタ絶縁膜230c/フローティングゲート電極228cによる積層を形成すると共に、前記周辺回路部(図19(g)の右図)の第1ポリシリコン膜228に対し、レジスト膜232をマスクとして、第2ゲート部233bの最終的な寸法となるようにパターンニングを行い、幅約1μmのゲート電極228bを形成した。

【0204】次に、前記メモリセル部(図19(h)の左図及び中央図)のコントロールゲート電極231a/キャパシタ絶縁膜230c/フローティングゲート電極228cによる積層をマスクとして、素子形成領域のSi基板222にドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入法により導入し、n型のS/D領域層235a及び235bを形成すると共に、前記周辺回路部(図19(h)の右図)のゲート電極228bをマスクとして、素子形成領域のSi基板222にn型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素

(As)をイオン注入法により導入し、S/D領域層236a及び236bを形成した。

【0205】次に、前記メモリセル部(図19(i)の左図及び中央図)の第1ゲート部233a及び前記周辺回路部(図19(i)の右図)の第2ゲート部233bを、PSG膜による層間絶縁膜237を厚みが約500Åとなるようにして被覆形成した。その後、S/D領域層235a及び235b並びにS/D領域層236a及び236b上に形成した層間絶縁膜237に、コンタクトホール238a及び238b並びにコンタクトホール239a及び239bを形成した後、S/D電極240a及び240b並びにS/D電極241a及び241bを形成した。以上により、図19(i)に示すように、半導体装置としてFLASH EPROMを製造した。

【0206】このFLASH EPROMにおいては、前記周辺回路部(図17(a)～図18(f)における右図)の第2ゲート絶縁膜224bが形成後から終始、第1ポリシリコン膜228又はゲート電極228bにより被覆されている(図17(c)～図18(f)における右図)ので、第2ゲート絶縁膜224bは最初に形成された時の厚みを保持したままである。このため、第2ゲート絶縁膜224bの厚みの制御を容易に行うことができると共に、閾値電圧の制御のための導電型不純物濃度の調整も容易に行うことができる。なお、上記実施例では、第1ゲート部233aを形成するのに、まずゲート幅方向(図16におけるX方向)に所定幅でパターンニングした後、ゲート長方向(図16におけるY方向)にパターンニングして最終的な所定幅としているが、逆に、ゲート長方向(図16におけるY方向)に所定幅でパターンニングした後、ゲート幅方向(図16におけるX方向)にパターンニングして最終的な所定幅としてもよい。

【0207】図20(a)～(c)に示すFLASH EPROMの製造例は、上記実施例において図18(f)で示した工程の後が図20(a)～(c)に示すように変更した以外は上記実施例と同様である。即ち、図20(a)に示すように、前記メモリセル部(図20(a)における左図及び中央図)の第2ポリシリコン膜231及び前記周辺回路部(図20(a)の右図)の第1ポリシリコン膜228上に、タングステン(W)膜又はチタン(Ti)膜からなる高融点金属膜(第4導電体膜)242を厚みが約2000Åとなるようにして形成しポリサイド膜を設けた点でのみ上記実施例と異なる。図20(a)の後の工程、即ち図20(b)～(c)に示す工程は、図19(g)～(i)と同様に行った。図19(g)～(i)と同様の工程については説明を省略し、図20(a)～(c)においては図19(g)～(i)と同じものは同記号で表示した。以上により、図20(c)に示すように、半導体装置としてFLASH EPROMを製造した。

【0208】このFLASH EPROMにおいては、コントロールゲート電極231a及びゲート電極228b上に、高融点金属膜(第4導電体膜)242a及び242bを有するので、電気抵抗値を一層低減することができる。なお、ここでは、高融点金属膜(第4導電体膜)として高融点金属膜(第4導電体膜)242a及び242bを用いているが、チタンシリサイド(TiSi)膜等の高融点金属シリサイド膜を用いてもよい。

【0209】図21(a)～(c)に示すFLASH EPROMの製造例は、上記実施例において、前記周辺回路部(第2素子領域)(図21(a)における右図)の第2ゲート部233cも、前記メモリセル部(第1素子領域)(図21(a)における左図及び中央図)の第1ゲート部233aと同様に、第1ポリシリコン膜228b(第1導電体膜)/SiO₂膜230d(キャパシタ絶縁膜)/第2ポリシリコン膜231b(第2導電体膜)という構成にし、図21(b)又は(c)に示すように、第1ポリシリコン膜228b及び第2ポリシリコン膜231bをショートさせてゲート電極を形成している点で異なること以外は上記実施例と同様である。

【0210】ここでは、図21(b)に示すように、第1ポリシリコン膜228b(第1導電体膜)/SiO₂膜230d(キャパシタ絶縁膜)/第2ポリシリコン膜231b(第2導電体膜)を貫通する開口部252aを、例えば図21(a)に示す第2ゲート部233cとは別の箇所、例えば絶縁膜254上に形成し、開口部252a内に第3導電体膜、例えばW膜又はTi膜等の高融点金属膜253aを埋め込むことにより、第1ポリシリコン膜228b及び第2ポリシリコン膜231bをショートさせている。また、図21(c)に示すように、第1ポリシリコン膜228b(第1導電体膜)/SiO₂膜230d(キャパシタ絶縁膜)を貫通する開口部252bを形成して開口部252bの底部に下層の第1ポリシリコン膜228bを表出させた後、開口部252b内に第3導電体膜、例えばW膜又はTi膜等の高融点金属膜253bを埋め込むことにより、第1ポリシリコン膜228b及び第2ポリシリコン膜231bをショートさせている。

【0211】このFLASH EPROMにおいては、前記周辺回路部の第2ゲート部233cは、前記メモリセル部の第1ゲート部233aと同構造であるので、前記メモリセル部を形成する際に同時に前記周辺回路部を形成することができ、製造工程を簡単にすることができ効率的である。なお、ここでは、第3導電体膜253a又は253bと、高融点金属膜(第4導電体膜)242とをそれぞれ別々に形成しているが、共通の高融点金属膜として同時に形成してもよい。

【0212】(実施例22)

—磁気ヘッドの製造—

実施例22は、本発明のボジ型レジスト組成物を用いた

本発明のレジストパターンの応用例としての磁気ヘッドの製造に関する。なお、この実施例22では、以下のレジストパターン302及び326が、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したものである。

【0213】図22(A)～(D)は、磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。まず、図22(A)に示すように、層間絶縁層300上に、厚みが6 μ mとなるようにレジスト膜を形成し、露光、現像を行って、渦巻状の薄膜磁気コイル形成用の開口パターンを有するレジストパターン302を形成した。次に、図22

(B)に示すように、層間絶縁層300上における、レジストパターン302上及びレジストパターン302が形成されていない部位、即ち開口部304の露出面上に、厚みが0.01 μ mであるTi密着膜と厚みが0.05 μ mであるCu密着膜とが積層されてなるメッキ下地層306を蒸着法により形成した。次に、図22

(C)に示すように、層間絶縁層300上における、レジストパターン302が形成されていない部位、即ち開口部304の露出面上に形成されたメッキ下地層306の表面に、厚みが3 μ mであるCuメッキ膜からなる薄膜導体308を形成した。次に、図22(D)に示すように、レジストパターン302を溶解除去し層間絶縁層300上からリフトオフすると、薄膜導体308の渦巻状パターンによる薄膜磁気コイル310が形成される。以上により磁気ヘッドを製造した。

【0214】ここで得られた磁気ヘッドは、本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターン302により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル310は微細かつ精細であり、しかも量産性に優れる。

【0215】図23～図28は、他の磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。図23に示すように、セラミック製の非磁性基板312上にスパッタリング法によりギャップ層314を被覆形成した。なお、非磁性基板312上には、図示していないが予め酸化ケイ素による絶縁体層及びNi-Feパーマロイからなる導電性下地層がスパッタリング法により被覆形成され、更にNi-Feパーマロイからなる下部磁性層が形成されている。そして、図示しない前記下部磁性層の磁性先端部となる部分を除くギャップ層314上の所定領域に熱硬化樹脂により樹脂絶縁膜316を形成した。次に、樹脂絶縁膜316上にポジ型レジスト組成物を塗布してレジス

ト膜318を形成した。

【0216】次に、図24に示すように、レジスト膜318に露光、現像を行い、渦巻状パターンを形成した。そして、図25に示すように、この渦巻状パターンのレジスト膜318を数百℃で一時間程度熱硬化処理を行い、突起状の第1渦巻状パターン320を形成した。更に、その表面にCuからなる導電性下地層322を被覆形成した。

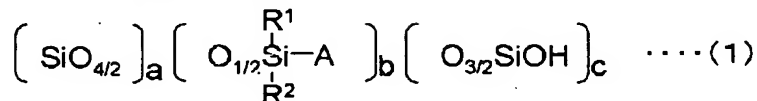
【0217】次に、図26に示すように、導電性下地層322上にポジ型レジスト組成物をスピンコート法により塗布してレジスト膜324を形成した後、レジスト膜324を第1渦巻状パターン320上にパターンニングしてレジストパターン326を形成した。次に、図27に示すように、導電性下地層322の露出面上に、即ちレジストパターン326が形成されていない部位上に、Cu導体層328をメッキ法により形成した。その後、図28に示すように、レジストパターン326を溶解除去することにより、導電性下地層322上からリフトオフし、Cu導体層328による渦巻状の薄膜磁気コイル330を形成した。以上により、図29の平面図に示すような、樹脂絶縁膜316上に磁性層からなる書き込み磁極332を有し、表面に薄膜磁気コイル330が設けられた磁気ヘッドを製造した。なお、ここでは磁性層からなる書き込み磁極332のパターンは、本発明のポジ型レジスト組成物を上層に、ノボラックレジストを下層とし、露光、現像を行って形成した上層パターンを酸素プラズマで下層に垂直転写した後、めっき膜を形成し、レジスト剥離、めっきベースエッチングを順次行って形成した。

【0218】ここで得られた磁気ヘッドは、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジストパターン326により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル330及び磁性層からなる書き込み磁極332の先端部分は微細、精細かつ高アスペクト比であり、しかも量産性に優れる。

【0219】ここで、本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

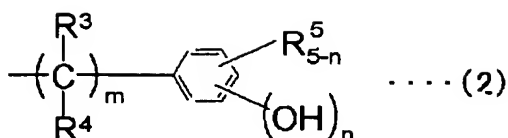
(付記1) 下記式(1)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有し、厚みが1 μ mの塗膜のi線透過率が5～60%であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化48】



前記式(1)中、R¹及びR²は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を表す。a+b+c=1である。

【化49】



前記式(2)中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 m は、整数を表す。 n は、1~5の整数を表す。

(付記2) 厚みが $1\mu\text{m}$ の塗膜の*i*線透過率が14~39%である付記1に記載のポジ型レジスト組成物。

(付記3) 式(1)中、 $0.25 \leq a \leq 0.60$ であり、 $0 \leq c \leq 0.25$ である付記1又は2に記載のポジ型レジスト組成物。

(付記4) 式(1)中、 $0.40 \leq a \leq 0.60$ である付記1から3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記5) 式(1)中、 $0.02 \leq c \leq 0.20$ である付記1から4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

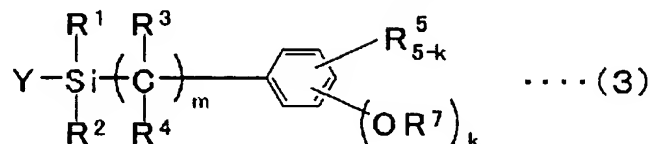
(付記6) アルカリ可溶性シロキサン重合体の重量平均分子量が1,000~30,000である付記1から5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記7) アルカリ可溶性シロキサン重合体の分子量分散度(M_w/M_n)が1~5である付記1から6のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記8) 式(2)中、 m が1~3の整数を表す付記1から7のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記9) アルカリ可溶性シロキサン重合体が、下記式(3)及び(4)のいずれかで表される有機ケイ素化合物の少なくとも1種と、テトラアルコキシシランから選択される少なくとも1種とを反応させて得られた付記1から8のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

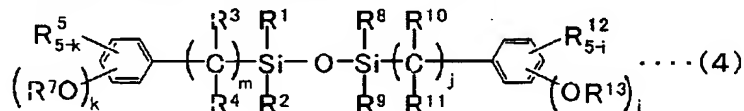
【化50】



前記式(3)中、 R^1 及び R^2 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 Y は、 X 又は OR^6 を表す。 X は、ハロゲン原子

を表す。 R^6 は、水素原子又はアルキル基を表す。 R^7 は、 $\text{Y}=\text{X}$ のとき t -ブチル基を表し、 $\text{Y}=\text{OR}^6$ のとき水素原子又は t -ブチル基を表す。 m は、整数を表す。 k は、1~5の整数を表す。

【化51】



前記式(4)中、 R^1 、 R^2 、 R^8 及び R^9 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^7 及び R^{13} は、水素原子又は t -ブチル基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 j 及び m は、整数を表す。 i 及び k は、1~5の整数を表す。

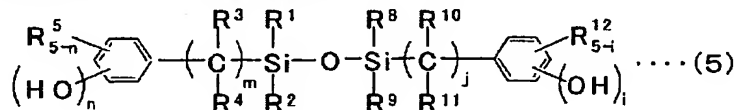
(付記10) 反応が、酸触媒存在下での加水分解・縮

合反応である付記9に記載のポジ型レジスト組成物。

(付記11) テトラアルコキシシランが、テトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランの少なくとも一方である付記9又は10に記載のポジ型レジスト組成物。

(付記12) アルカリ可溶性シロキサン重合体が、そのシラノール基の一部が下記一般式(5)と反応して得られた付記9から11のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

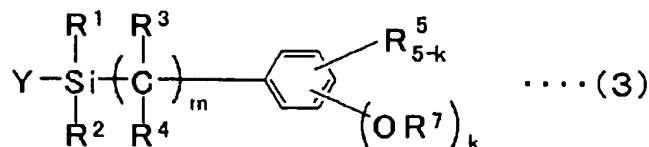
【化52】



前記式(5)中、 R^1 、 R^2 、 R^8 及び R^9 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 j 及び m は、整数を表す。 i 及び n は、1~5の整数を表す。

(付記13) アルカリ可溶性シロキサン重合体が、そのシラノール基の一部が下記式(3)における $\text{Y}=\text{X}$ であり、かつ $\text{R}^7=\text{t}$ -ブチル基であるものと反応した後、 t -ブチル基が酸により水素原子に置換されてなる付記9から11のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

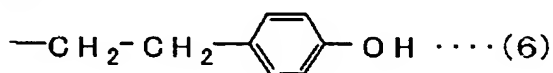
【化53】



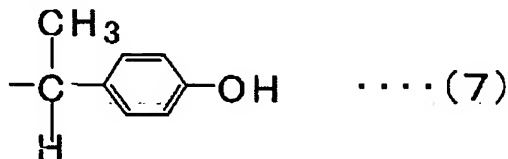
前記式(3)中、 R^1 及び R^2 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 X は、ハロゲン原子を表す。 m は、整数を表す。 k は、1～5の整数を表す。

(付記14) 式(1)中、 A が、下記式(6)及び下記式(7)のいずれかで表される付記1から13のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化54】

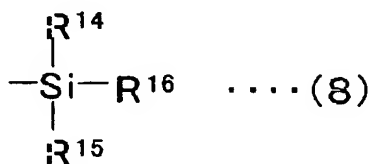


【化55】



(付記15) アルカリ可溶性シロキサン重合体が、そのシラノール基の水素原子の一部が下記式(8)で置換されてなる付記1から14のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化56】



前記式(8)中、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

(付記16) 式(8)で置換された置換率が5～90%である付記15に記載のポジ型レジスト組成物。

(付記17) ポリカルボン酸系界面活性剤及びHLB値が9以下であるノニオン界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤と、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の19%以下であるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

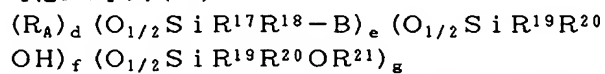
(付記18) ポリカルボン酸系界面活性剤、ソルビタンエステル系界面活性剤、ポリエチレングリコールモノ

エステル系界面活性剤及びポリエチレングリコールモノエーテル系界面活性剤から選択される少なくとも1種の界面活性剤と、水酸基と直接結合しているケイ素原子が全ケイ素原子数の19%以下であるアルカリ可溶性シロキサン重合体と、感光性化合物とを含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

(付記19) 界面活性剤のHLB値が9以下である付記18に記載のポジ型レジスト組成物。

(付記20) アルカリ可溶性シロキサン重合体が、下記式(I)で表される付記17から19のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

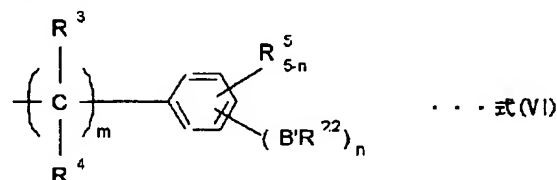
【化57】式(I)



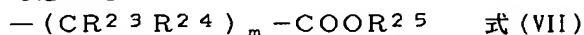
ただし、 R_A は、下記式(II)～(V)で表されるオルガノシロキサン残基を表す。 B は、下記式(VI)又は下記式(VII)で表される基を表す。 $R^{17} \sim R^{20}$ は、互いに独立して、水素原子、酸素原子又は一価の有機基を表す。 R^{21} は、一価の有機基又はシリル基を表す。 $d+e+f+g=1$ としたとき、 $0.25 \leq d \leq 0.60$ であり、かつ $f \leq 0.19$ である。

【化58】 $(O_{4/2} Si)$ 式(II) $(O_{3/2} Si)$ 式(III) $(O_{2/2} Si)$ 式(IV) $(O_{1/2} Si)$ 式(V)

【化59】



【化60】

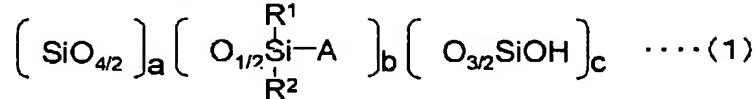
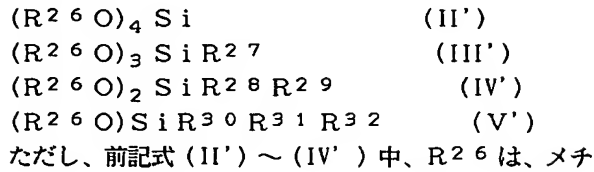


ただし、前記式(VI)及び式(VII)において、 $R^3 \sim R^5$ 及び $R^{22} \sim R^{25}$ は、水素原子又は一価の有機基を表す。 B' は、 $-O-$ 又は $-COO-$ を表す。 m は、0～3の整数を表す。 n は、1～5の整数を表す。

(付記21) R_A が、下記式(II')～(IV')で表される有機ケイ素化合物から選択される少なくとも1種を縮合して得られるオルガノシロキサン残基、又は、前記式(II')～(IV')で表される少なくとも1種の有機ケイ素化合物と、下記式(V)で表される有機ケイ素化合物とを縮合して得られるオルガノシロキサン残基であ

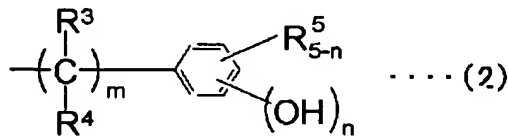
る付記20に記載のポジ型レジスト組成物。

【化61】



前記式(1)中、 R^1 及び R^2 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を表す。 $a+b+c=1$ である。

【化63】



前記式(2)中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 m は、整数を表す。 n は、1～5の整数を表す。

(付記23) 感光性化合物が1,2-ナフトキノンジアジド基を有する付記17から22のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記24) 位相差シフトマスクを用いたパターンニングに用いられる付記17から23のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記25) 位相差シフトマスクがハーフトーンマスクである付記24に記載のポジ型レジスト組成物。

(付記26) アルカリ可溶性シロキサン重合体が非化学増幅型であり、感光性化合物の含有量が、全固形分に対し、10～50質量%である付記1から25のいずれ

ル基又はエチル基を表す。 $R^{27} \sim R^{32}$ は、水素原子又は一価の有機基を表す。

(付記22) アルカリ可溶性シロキサン重合体が下記式(1)で表され、1 μ mの塗膜のi線透過率が5～60%であるポジ型レジスト組成物に用いられる付記17から21のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化62】

かに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記27) アルカリ可溶性シロキサン重合体が化学増幅型であり、感光性化合物の含有量が、全固形分に対し、0.1～10質量%である付記1から25のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記28) 感光性化合物のi線吸光度が1.00～3.50である付記1から27のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記29) i線用レジスト組成物である付記1から28のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

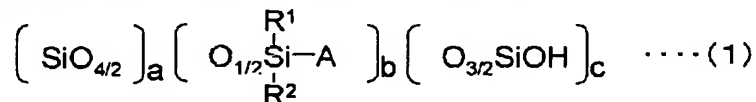
(付記30) 多層のレジスト膜における上層に用いられる付記1から28のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記31) 酸素プラズマエッチング処理されるレジスト膜に用いられる付記1から30のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(付記32) 磁気ヘッド、高電子移動度トランジスタ及びプラズマディスプレイから選択される少なくとも1種の製造に用いられる付記1から31のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

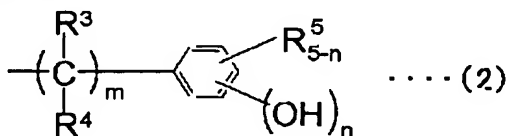
(付記33) 下記式(1)で表され、1 μ mの塗膜のi線透過率が5～60%であるポジ型レジスト組成物に用いられることを特徴とするアルカリ可溶性シロキサン重合体。

【化64】



前記式(1)中、 R^1 及び R^2 は、一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。Aは、下記式(2)で表されるフェノール性水酸基を有する基を表す。 $a+b+c=1$ である。

【化65】



前記式(2)中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、水素原子又は一価の有機基を表し、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。 m は、整数を表す。 n は、1～5の整数を表す。

(付記34) 付記1から32のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、該レジスト膜に現像処理を行ってレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程とを含むことを特徴とするレジストパターンの製造方法。

(付記35) 付記34に記載のレジストパターンの製

造方法により製造されることを特徴とするレジストパターン。

【付記36】 厚みが1 μ m以下である付記35に記載のレジストパターン。

【付記37】 付記35又は36に記載のレジストパターンを用いて形成されたパターンを少なくとも有してなることを特徴とする電子回路装置。

【付記38】 付記34に記載のレジストパターンの製造方法により下地層上にレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、該レジストパターンをマスクとしてエッチング及びリフトオフのいずれかにより前記下地層をパターンニングするパターンニング工程とを含むことを特徴とする電子回路装置の製造方法。

【0220】

【発明の効果】本発明によると、前記要望に応え、従来における前記諸問題を解決することができ、磁気ヘッド、半導体素子等の電子回路装置の製造に好適であり、微細パターンを形成可能なレジストパターン及び該レジストパターンを短時間で効率的に製造可能なレジストパターンの製造方法、該レジストパターンの製造に好適であり、酸素プラズマ耐性、解像性、保存安定性等に優れ、i線を用いた2層レジスト法における上層レジストの材料として特に好適であり、ハーフトーンマスクを用いてパターンニングした場合にサイドロープの発生が少ないレジスト膜を形成可能であり、電子回路素子の高集積化に寄与し得るポジ型レジスト組成物、並びに、前記レジストパターンを用いて形成した微細パターンを有してなる電子回路装置及び該電子回路装置を短時間で効率的に製造可能な電子回路装置の製造方法、を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、2層レジスト法における上層に本発明のポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンを形成した実施例を説明するための工程図（その1）である。

【図2】図2は、2層レジスト法における上層に本発明のポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンを形成した実施例を説明するための工程図（その2）である。

【図3】図3は、磁気ヘッド（MR型ヘッド）におけるMR素子部の一例を示す概略説明図である。

【図4】図4は、図3に示すMR素子部の製造の工程例を示す概略説明図（その1）である。

【図5】図5は、図3に示すMR素子部の製造の工程例を示す概略説明図（その2）である。

【図6】図6は、MR素子に接続する端子を、第1レジスト層と第2レジスト層との2層レジストを利用して形成した状態を示す平面図である。

【図7】図7は、図6における50-50断面図及び50'-50'断面図である。

【図8】図8は、磁気ヘッド（MRヘッド）用のMR素子をリフトオフプロセスにより作製した一例を示す工程図（その1）である。

【図9】図9は、磁気ヘッド（MRヘッド）用のMR素子をリフトオフプロセスにより作製した一例を示す工程図（その2）である。

【図10】図10は、磁気ヘッド（MRヘッド）用のMR素子をミリングプロセスにより作製した一例を示す工程図（その1）である。

【図11】図11は、磁気ヘッド（MRヘッド）用のMR素子をミリングプロセスにより作製した一例を示す工程図（その2）である。

【図12】図12は、HEMTのTゲート電極の製造例を示す工程図である。

【図13】図13は、プラズマディスプレイパネルにおける隔壁形成プロセス例を示す工程図（その1）である。

【図14】図14は、プラズマディスプレイパネルにおける隔壁形成プロセス例を示す工程図（その2）である。

【図15】図15は、プラズマディスプレイパネルの模式図である。

【図16】図16は、本発明の電子回路装置としての半導体装置の一例であるFLASH EPROMを説明するための上面図である。

【図17】図17は、本発明の電子回路装置としての半導体装置の製造方法に関する一例であるFLASH EPROMの製造方法を説明するための断面概略図（その1）である。

【図18】図18は、本発明の電子回路装置としての半導体装置の製造方法に関する一例であるEPROMの製造方法を説明するための断面概略図（その2）である。

【図19】図19は、本発明の電子回路装置としての半導体装置の製造方法に関する一例であるEPROMの製造方法を説明するための断面概略図（その3）である。

【図20】図20は、本発明の電子回路装置としての半導体装置の製造方法に関する他の一例であるEPROMの製造方法を説明するための断面概略図である。

【図21】図21は、本発明の電子回路装置としての半導体装置の製造方法に関する他の一例であるEPROMの製造方法を説明するための断面概略図である。

【図22】図22は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例を説明するための断面概略図である。

【図23】図23は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その1）を説明するための断面概略図である。

【図24】図24は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に

応用した他の例の工程（その２）を説明するための断面概略図である。

【図２５】図２５は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その３）を説明するための断面概略図である。

【図２６】図２６は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その４）を説明するための断面概略図である。

【図２７】図２７は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その５）を説明するための断面概略図である。

【図２８】図２８は、本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した他の例の工程（その６）を説明するための断面概略図である。

【図２９】図２９は、図２３～図２８の工程で製造された磁気ヘッドの一例を示す平面図である。

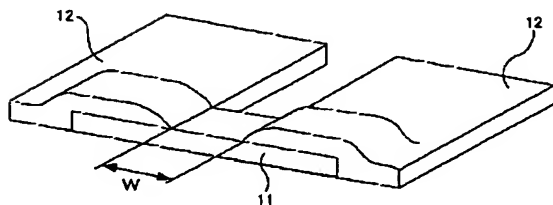
【符号の説明】

1	シリコン基板	62	アルミナ層
3	第１レジスト層	63	下部シールド層
5	第２レジスト層（本発明のポジ型レジスト組成物による層）	63'	下部シールド
5a	露光部	64	下部ギャップ層
5x	パターン	64'	下部ギャップ
7	混合層（インターレイヤー）	65	MR膜
9	フォトマスク	66	MR素子
9a	遮光部	67	マスクパターン
10a	積層パターン	68	端子
11	MR素子部	81	金属膜
12	端子	83	下部シールド層
21	支持材	84	下部ギャップ層
22	アルミナ層	85	MR膜
23	下部シールド層	85a	MR素子
24	下部ギャップ層	86	第１レジスト層
25	MRパターン	87	第２レジスト層
26	第１レジスト層	88	i線
27	単色光	89	２層レジストパターン
29	第２レジスト層	90	GaAs基板
30	i線	91	レジストパターン
31	露光部	92	絶縁膜
32	露光部	92a	開口部
33	端子形成材料	93	第１金属配線層
41	MR素子	94	レジスト層
42	端子	94a	開口部
43	第１レジスト層	95	第２金属配線層
44	第２レジスト層	100	ガラス基板
61	支持材	101	アドレス電極
		102	下地層
		103	基板
		104	感光性樹脂層
		105	フォトマスク
		107	溶射膜
		108	プラズマ溶射トーチ
		109	プラズマジェット
		110	冷却ガスポート
		111	冷却ガス
		150	前面基板
		151	背面基板
		152	表示電極
		153	表示電極
		154	誘電体層
		155	MgO誘電体層保護層
		156	アドレス電極
		157	誘電体層
		158	隔壁
		159	蛍光体層
		160	放電ガス
		222	Si基板（半導体基板）
		223	フィールド酸化膜

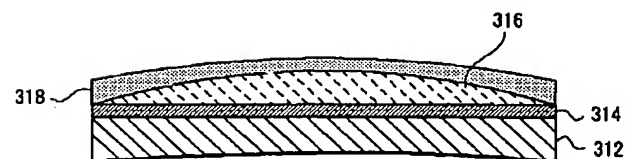
224 a 第1ゲート絶縁膜
 224 b 第2ゲート絶縁膜
 225 a 第1閥値制御層
 225 b 第2閥値制御層
 226 レジスト膜
 227 レジスト膜
 228 第1ポリシリコン層 (第1導電体膜)
 228 a フローティングゲート電極
 228 b ゲート電極 (第1ポリシリコン膜)
 228 c フローティングゲート電極
 229 レジスト膜
 230 a キャパシタ絶縁膜
 230 b キャパシタ絶縁膜
 230 c キャパシタ絶縁膜
 230 d SiO_2 膜
 231 第2ポリシリコン層 (第2導電体膜)
 231 a コントロールゲート電極
 231 b 第2ポリシリコン膜
 232 レジスト膜
 233 a 第1ゲート部
 233 b 第2ゲート部
 233 c 第2ゲート部
 234 レジスト膜
 235 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 235 b S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 236 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 236 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 237 層間絶縁膜
 238 a コンタクトホール
 238 b コンタクトホール
 239 a コンタクトホール
 239 b コンタクトホール
 240 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
 240 b S/D (ソース・ドレイン) 電極
 241 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
 241 b S/D (ソース・ドレイン) 電極
 242 高融点金属膜 (第4導電体膜)
 242 a 高融点金属膜 (第4導電体膜)
 242 b 高融点金属膜 (第4導電体膜)

244 a 第1ゲート部
 244 b 第2ゲート部
 245 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 245 b S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 246 a S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 246 b S/D (ソース・ドレイン) 領域層
 247 層間絶縁膜
 248 a コンタクトホール
 248 b コンタクトホール
 249 a コンタクトホール
 249 b コンタクトホール
 250 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
 250 b S/D (ソース・ドレイン) 電極
 251 a S/D (ソース・ドレイン) 電極
 251 b S/D (ソース・ドレイン) 電極
 252 a 開口部
 252 b 開口部
 253 a 高融点金属膜 (第3導電体膜)
 253 b 高融点金属膜 (第3導電体膜)
 254 絶縁膜
 300 層間絶縁層
 302 レジストパターン
 304 開口部
 306 メッキ下地層
 308 薄膜導体 (Cuメッキ膜)
 310 薄膜磁気コイル
 312 非磁性基板
 314 ギャップ層
 316 樹脂絶縁層
 318 レジスト膜
 318 a レジストパターン
 320 第1渦巻状パターン
 322 導電性下地層
 324 レジスト膜
 326 レジストパターン
 328 Cu導体膜
 330 薄膜磁気コイル
 332 磁性層からなる書き込み磁極

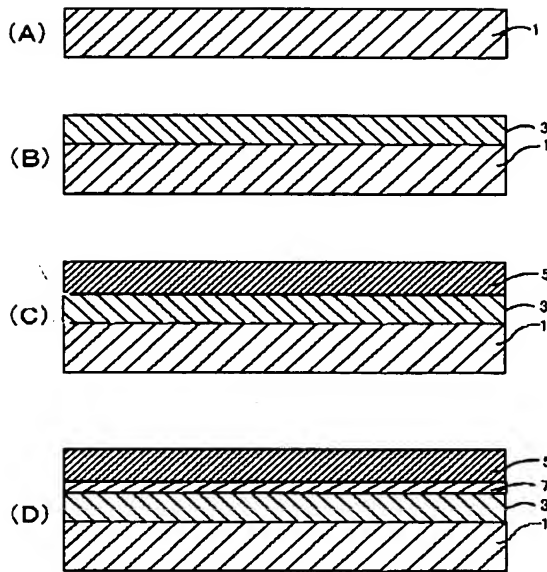
【図3】



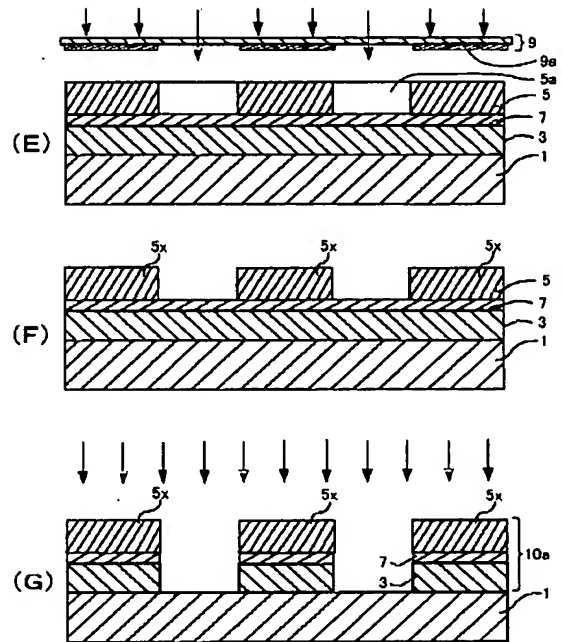
【図23】



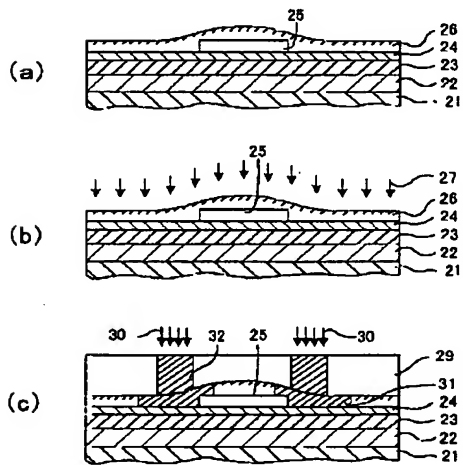
【図1】



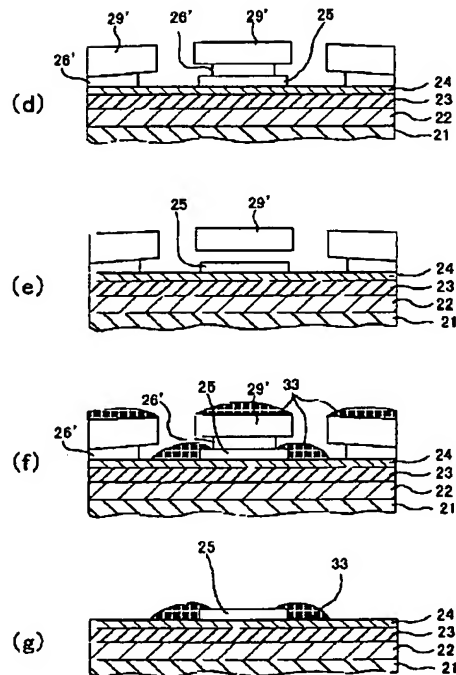
【図2】



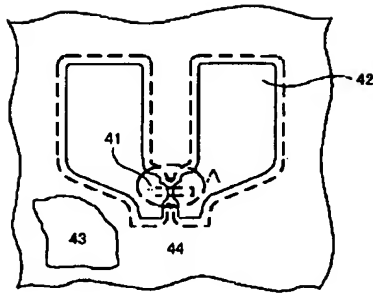
【図4】



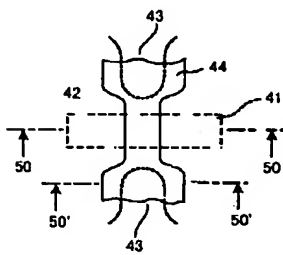
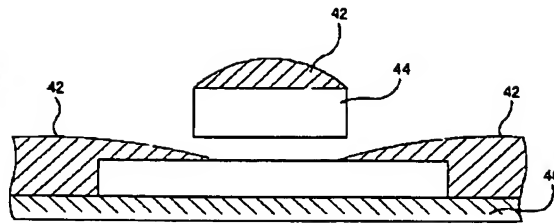
【図5】



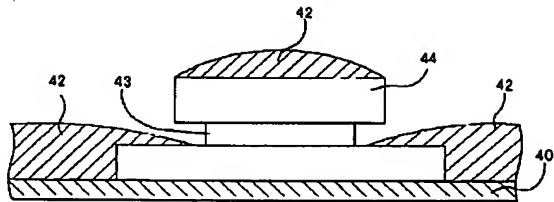
【図6】



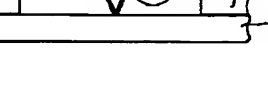
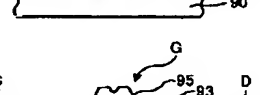
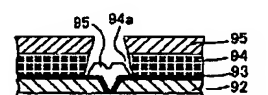
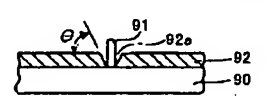
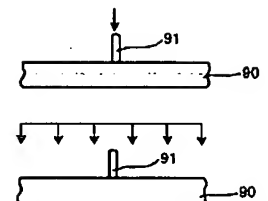
【図7】



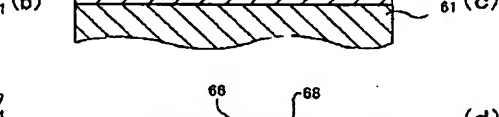
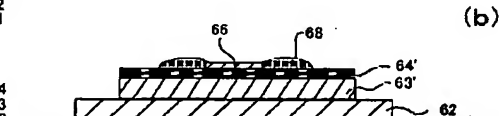
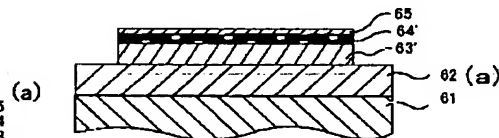
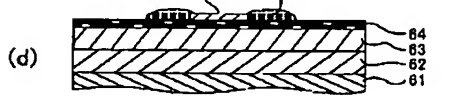
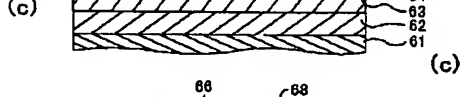
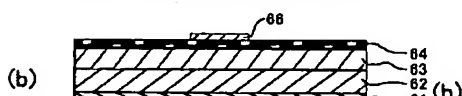
【図9】



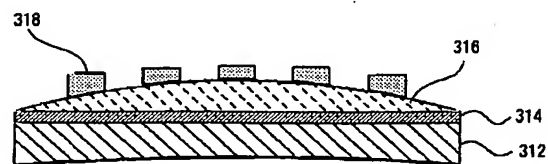
【図12】



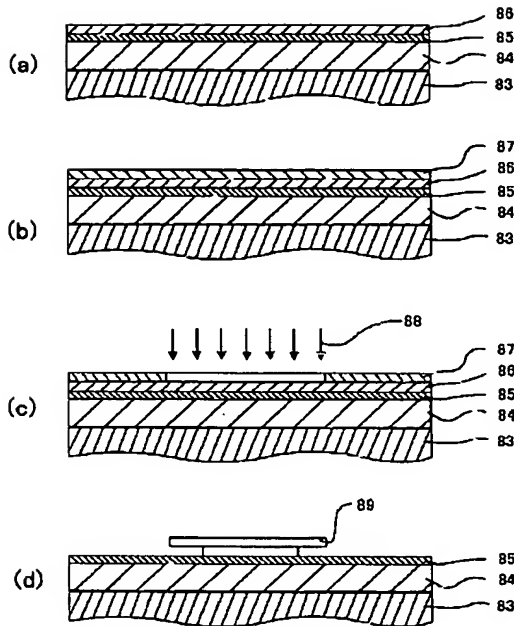
【図8】



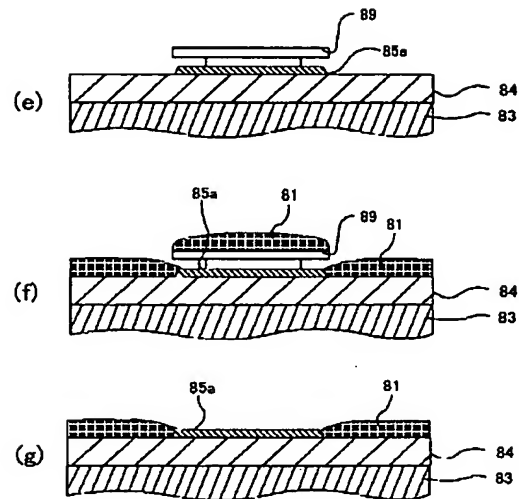
【図24】



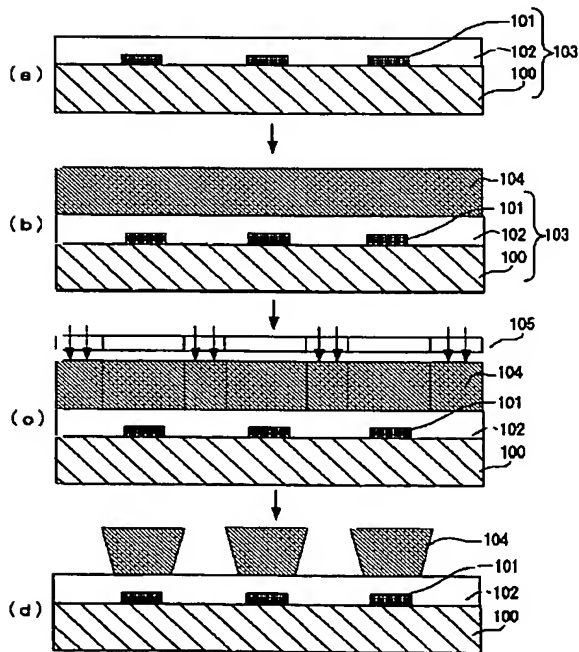
【図10】



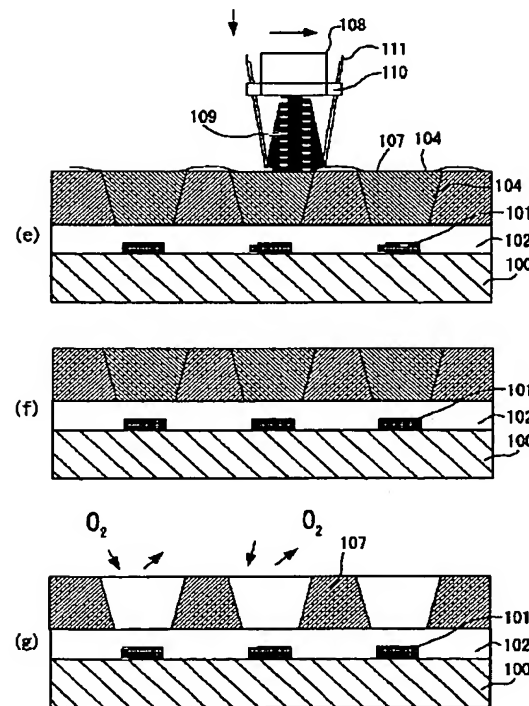
【図11】



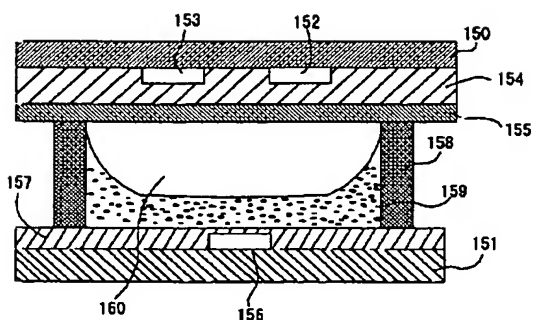
【図13】



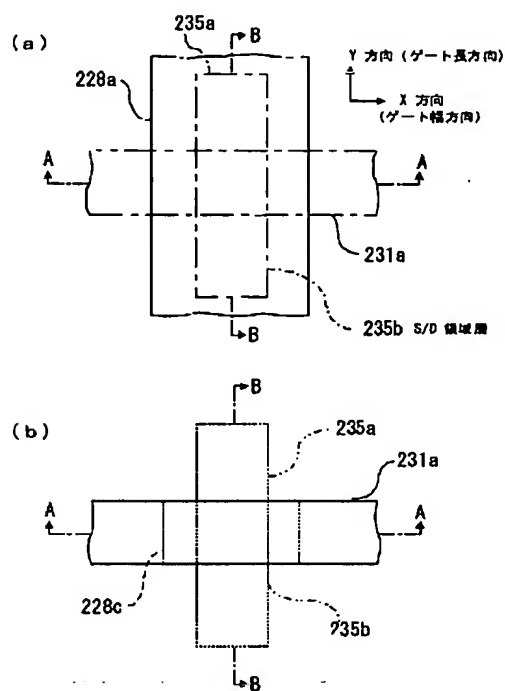
【図14】



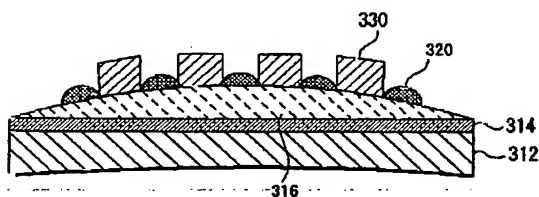
【図15】



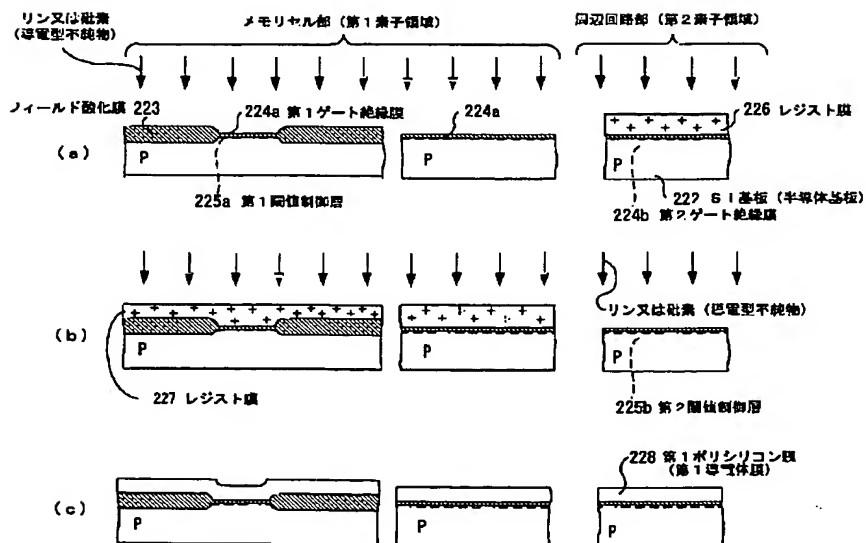
【図16】



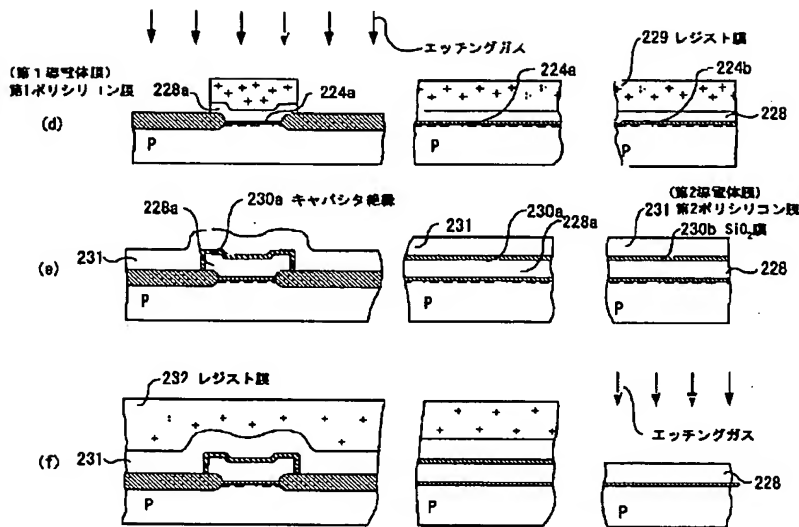
【図28】



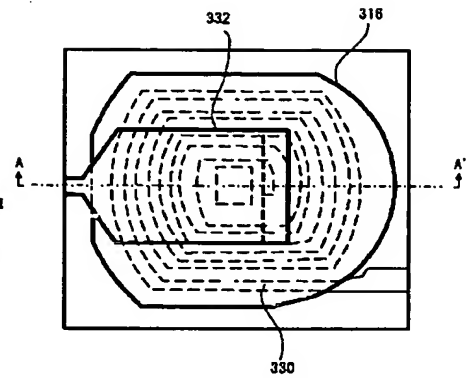
【図17】



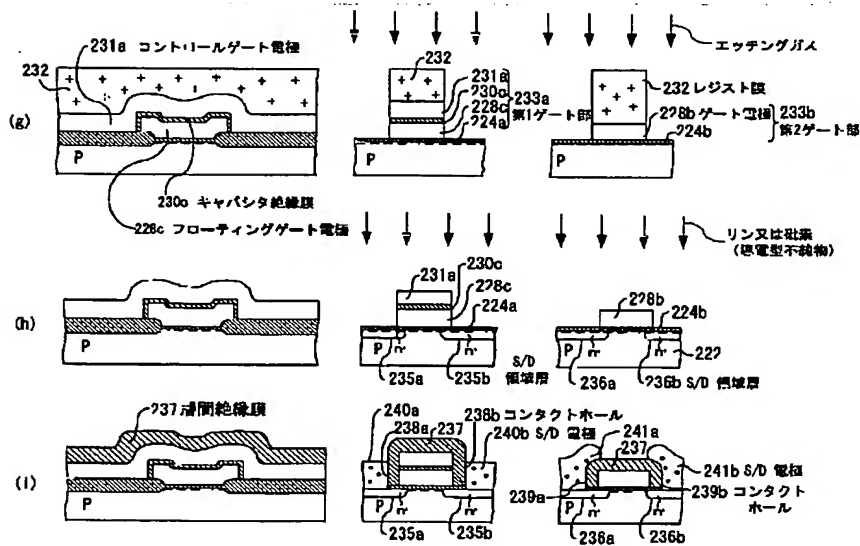
【図18】



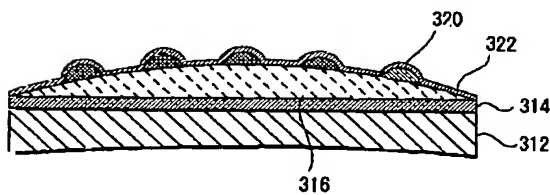
【図29】



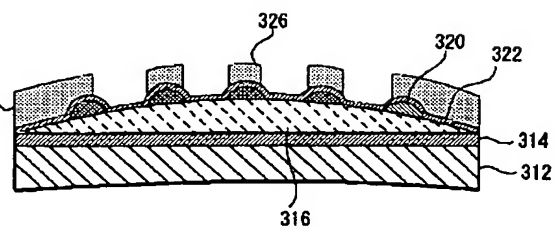
【図19】



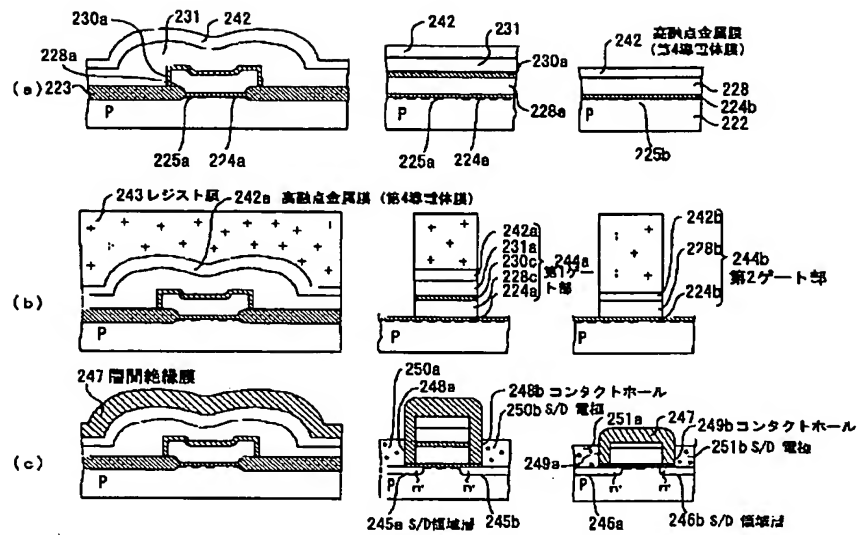
【図25】



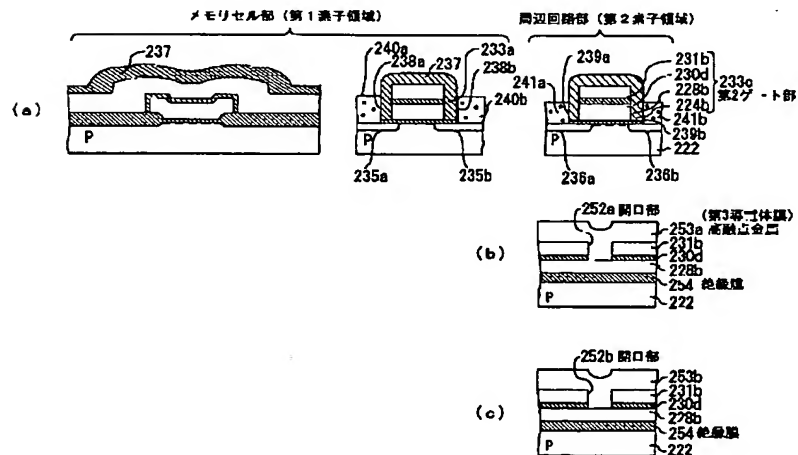
【図26】



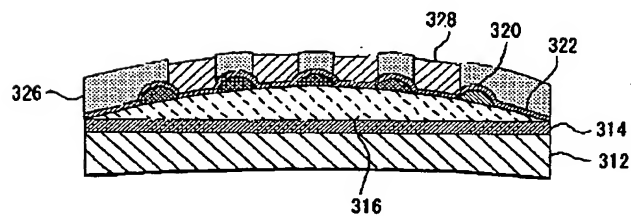
【図20】



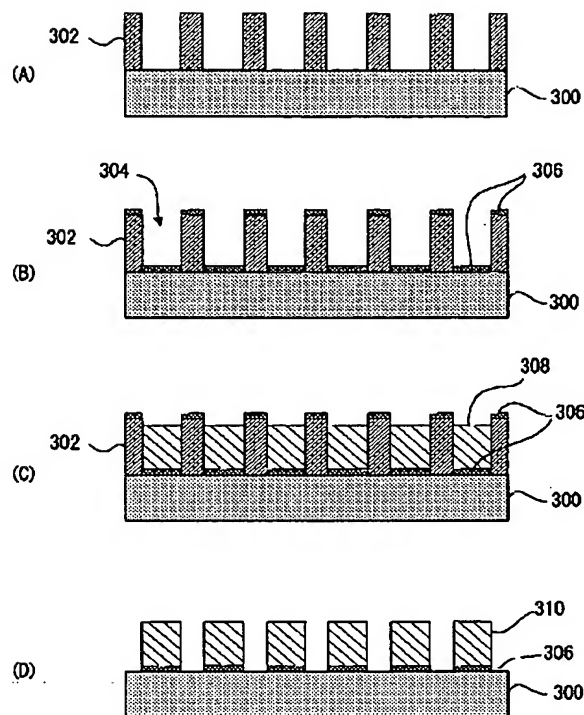
【図21】



【図27】



【図22】



フロントページの続き

(72)発明者 小澤 美和
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(72)発明者 須田 章一
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内
(72)発明者 矢作 公
茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株
式会社内

(72)発明者 山口 扶美
茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株
式会社内
(72)発明者 森川 通孝
茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株
式会社内
Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AA11 AB16 AC01
AD03 BE01 BG00 CB33 CC04
CC20 FA39 FA44
2H096 AA25 BA09 EA02 GA08
4J035 BA06 CA041 CA051 CA081
GA01 GB09